

Ein Weg zu 3-Oxazolinonen-(2)

von

Rüdiger Wagner

aus

Teplitz-Schönau

1969 № 370



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Ein Weg zu 3-Oxazolinonen-(2)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Rüdiger Wagner
aus
Teplitz-Schönau

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Universitätsdozent Dr. H. Hofmann
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Univ.Do. Dr. Hans Hofmann danke ich sehr herzlich für die stete Diskussion und die wertvollen Anregungen, die den Fortgang der Arbeit allzeit beschleunigten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich vielmals für die im Rahmen einer Sachbeihilfe gewährte Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
THEORETISCHER TEIL	2
1. Ausgang und Zielsetzung der Arbeit	2
a) Die Reaktionen von tertiären α -Keto-alkoholen mit N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid	2
b) Das Oxazolinon-Problem	5
2. Die Struktur der α -Ketoalkyl-carbaminsäureester	9
3. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der 3-Oxazolinone-(2)	19
4. Die Cyclisierung der nicht-tertiären α -Keto- alkyl-carbaminsäureester	23
a) Cyclisierung eines sekundären α -Ketoalkyl- carbaminsäureesters	23
b) Cyclisierung eines primären α -Ketoalkyl- carbaminsäureesters	24
5. Die Reaktionen des 1-Acetyl-cyclohexyl-(1)- carbaminsäureesters (III)	26

a) Pyrolyse von Verbindung III	26
b) Behandlung von III mit Acetylchlorid in Toluol	28
6. Versuche zur direkten Synthese von 4-Methyl- und 4-Phenyl-5-pentamethylen-3-oxazolinon-(2) (IX und XII) aus den entsprechenden Alkinolen	30
7. Die Reduktion der 3-Oxazolinone-(2) VIII und IX	35

AUSFÜHRLICHE DISKUSSION DER INFRAROT- UND ^1H -KERN- RESONANZ-SPEKTREN

1. Die α -Ketoalkyl-carbaminsäureester	39
2. Das Diacetat VII	50
3. Die 3-Oxazolinone-(2)	52
4. Die 4-Oxazolinone-(2)	54
5. Die Acetate XIV und XV	57
6. Die α -Äthynylalkylcarbaminsäureester	60
7. Die Reduktionsprodukte der 3-Oxazolinone-(2)	63

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Die α -Ketoalkyl-carbaminsäureester	67
2. Das Diacetat VII	75
3. Die 3-Oxazolinone-(2)	76
4. Die 4-Oxazolinone-(2)	78
5. Die Acetate XIV und XV	80
6. Die α -Äthynylalkyl-carbaminsäureester	82
7. Die Reduktionsprodukte der 3-Oxazolinone-(2)	85
8. Die direkten Ringschlußversuche mit den α -Äthynyl- carbaminsäureestern	86

LITERATUR - VERZEICHNIS

Z u s a m m e n f a s s u n g

.....

Die Addition von N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid an α -Keto-alkohole mit tertiärer Hydroxylgruppe liefert in hohen Ausbeuten die entsprechenden α -Ketoalkyl-carbaminsäureester-N-sulfonsäurechloride. Deren Verseifung führt unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppierung ohne Komplikationen zu den α -Ketoalkyl-carbaminsäureestern. Cyclisierung durch Erhitzen auf etwa 200°C oder durch Kochen mit Acetylchlorid in Toluol liefert die entsprechend substituierten 3-Oxazolinone-(2). Damit sind meines Wissens zum ersten Mal Derivate dieses Ringsystems dargestellt und untersucht worden.

A) T H E O R E T I S C H E R T E I L

=====

1. Ausgang und Zielsetzung der Arbeit

=====

a) Die Reaktion von tertiären α -Keto-alkoholen mit N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid

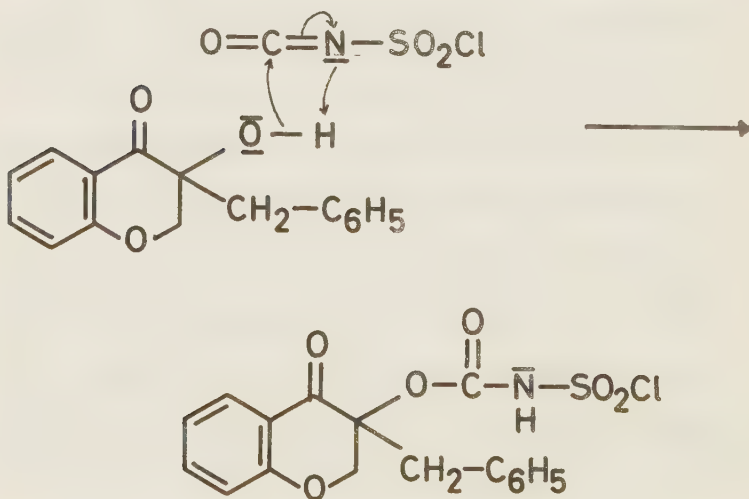
Im Verlauf von Versuchen zur Darstellung von optisch aktiven 3.4-disubstituierten 3-Hydroxy-chroman-
verbindungen ¹⁾ ²⁾ wurde auch die Möglichkeit untersucht, die tertiäre Hydroxyl-Funktion für die Gewinnung von Diastereomeren auszunutzen. Dabei hat sich am Beispiel des 3-Hydroxy-3-benzyl-4-chromanons gezeigt, daß diese Hydroxylgruppe außerordentlich reaktionsträge ist und mit Säurechloriden, wie auch mit Säureanhydriden nur sehr unvollständig reagiert ³⁾. Aus diesem Grund war beabsichtigt, diese träge Hydroxylfunktion durch Addition an ein reaktionsfähiges, bifunktionelles Isocyanat unter Bildung eines entsprechend substituierten Carbaminsäureesters zu reaktivieren. Dessen Umsetzung mit einer op-

tisch aktiven Substanz sollte dann leicht zu dem gewünschten Diastereomerengemisch führen ²⁾.

Das einfachste, käuflich zugängliche, bifunktionelle Isocyanat ist das N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid (Chlorsulfonyl-isocyanat) ⁴⁾. Dieses Reagens war bislang unter anderem nur mit primären und sekundären Alkoholen umgesetzt worden ⁵⁾.

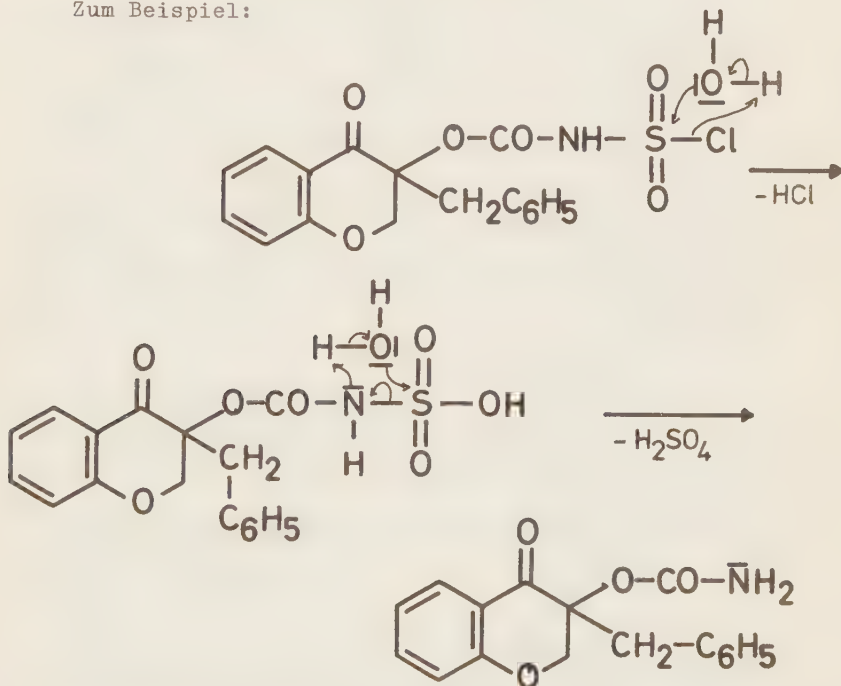
In meinen Versuchen hat sich gezeigt, daß auch tertiäre Alkohole und α -Keto-alkohole mit tertiärer Hydroxylgruppierung glatt reagieren. Die α -Keto-alkohole liefern hierbei α -Ketoalkyl-carbaminsäureester-N-sulfonsäure-chloride.

Zum Beispiel:



Im Verlauf dieser Studien (z.B. Umsetzung mit optisch aktiven Aminen ²⁾) wurde offenbar, daß man durch einfaches Verseifen mit Wasser bei Raumtemperatur in bekannter Weise ⁵⁾ auch bei meinen Verbindungen bequem zu den α -Ketoalkyl-carbaminsäureestern gelangen kann.

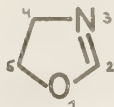
Zum Beispiel:



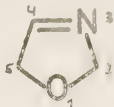
In diesem Stadium der Versuche wurde die Möglichkeit diskutiert, ob man nicht diese, nunmehr so einfach zugänglichen α -Ketoalkyl-carbaminsäureester für eine Heterocyclensynthese ausnutzen könnte. Am nächsten lagen Versuche, diese Verbindungen direkt zu cyclisieren, formal unter Austritt von Wasser zu 3-Oxazolinonen-(2).

b) Das Oxazolinon - Problem

Von den drei denkbaren Dihydro-oxazolen, auch Oxazoline genannt,



2-Oxazolin



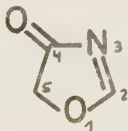
3-Oxazolin



4-Oxazolin

lassen sich durch Variation der Funktionen insgesamt fünf verschiedene Mono-ketone, die fünf isomeren Oxazolinone ableiten ⁶⁾:

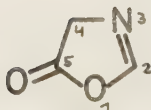
a)



2-Oxazolinon-(4)

4(5H)-Oxazolon

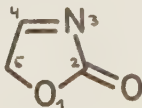
b)



2-Oxazolinon-(5)

5(4H)-Oxazolon

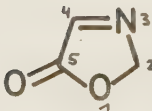
c)



3-Oxazolinon-(2)

2(5H)-Oxazolon

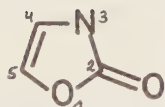
d)



3-Oxazolinon-(5)

5(2H)-Oxazolon

e)

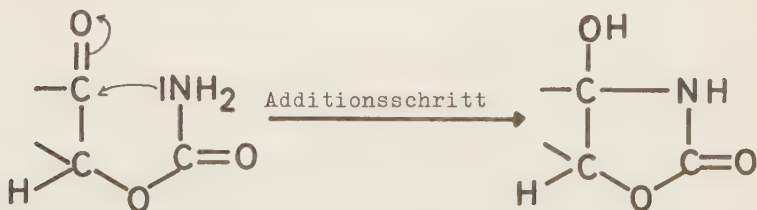


4-Oxazolinon-(2)

2(3H)-Oxazolon

Von diesen isomeren Oxazolinonen sind die Vertreter der Typen a,b,d und e zum Teil schon sehr lange bekannt ⁶⁾. Besonders die Abkömmlinge des 2-Oxazolinons-(5), die Azlactone, haben eine außerordentliche Bedeutung als Zwischenprodukte für die Synthese von Aminosäuren und Peptiden, sowie für die Darstellung anderer Heterocyclen (vor allem Triazole und Tetrazole) erlangt ^{6) 7) 8)}.

Zwei dieser Oxazolinon - Typen, nämlich die bislang unbekannten 3-Oxazolinone-(2) und die 4-Oxazolinone-(2) ^{9) 10) 11)} lassen sich formal als Ring-schlußprodukte von α -Ketoalkyl-carbaminsäureestern auffassen:

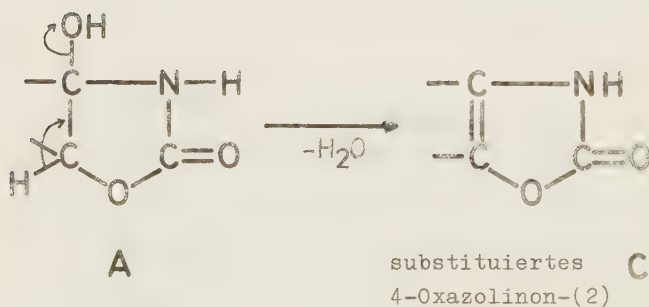
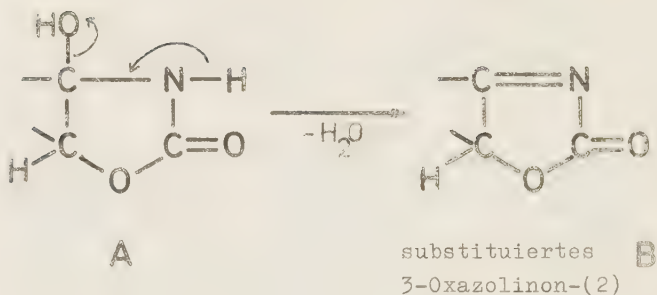


substituierter
 α -Ketoalkyl-
carbaminsäureester

substituiertes
Oxazolidinon

A

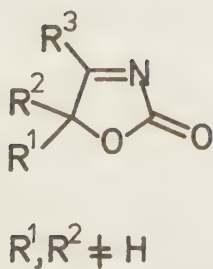
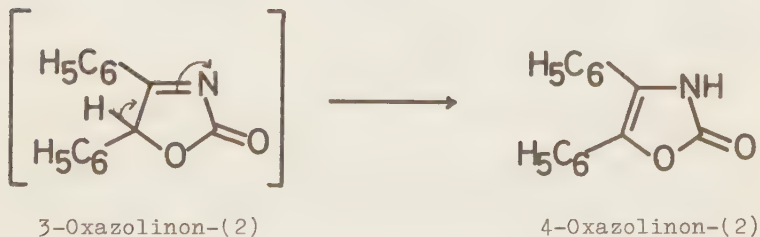
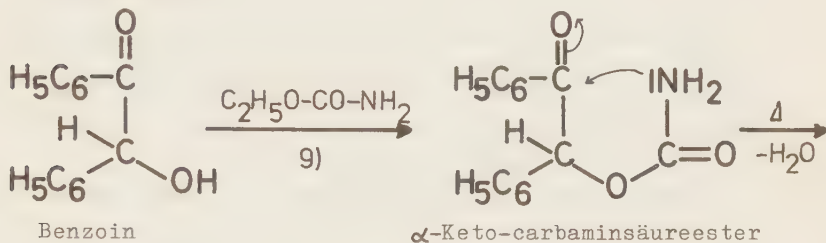
Bildung der Doppelbindung



In der Tat haben die ersten Synthesen substituierter 4-Oxazolinone-(2) C ihren Ausgang von α -Keto-alkoholen genommen. Die zum Ringschluß benötigten Carbaminsäureester wurden dabei durch Umsetzung mit Carbaminsäurechlorid ⁹⁾ oder durch Umesterung mit Urethanen ^{9) 10)} intermediär dargestellt, sind jedoch nicht rein isoliert worden ¹²⁾.

Bis heute hat man jedoch noch keine Derivate der 3-Oxazolinone-(2) **B** synthetisieren können ⁶⁾. Der Grund liegt wohl darin, daß sie unter den Darstellungsbedingungen sofort zu den bekannten 4-Oxazolinonen-(2) isomerisieren können ^{9) 10)}.

Zum Beispiel:



Ein Versuch zur Synthese von 3-Oxazolinonen-(2) schien deshalb nur dann erfolversprechend, wenn man durch zwei Substituenten am C-5 des Oxazolinonringes eine solche Isomerisierung von vornherein verhindert.

als Ausgangsmaterial zur Synthese von 3-Oxazolinonen-(2) kommen demnach nur α -Hydroxy-ketone mit tertiärer Hydroxylfunktion in Frage.

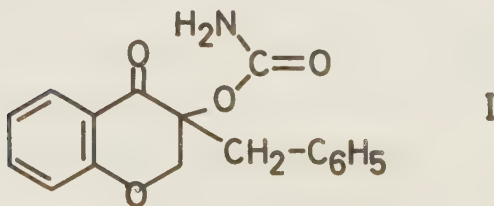
Wie im Abschnitt 1 a geschildert, hatte ich einen solchen α -Keto-carbaminsäureester, der sich von einem α -Keto-alkohol mit tertiärer Hydroxylgruppe ableitet in einfacher Weise durch Umsetzung des Hydroxy-ketons mit N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid und anschließender Verseifung darstellen können.

Daraus ergab sich das Hauptproblem dieser Arbeit:

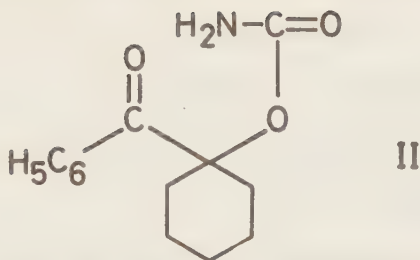
Kann man auf dem oben geschilderten Weg wirklich zu 3-Oxazolinonen-(2) gelangen und welche Eigenschaften besitzen diese Verbindungen.

2. Die Struktur der α -Ketoalkyl-carbaminsäureester =====

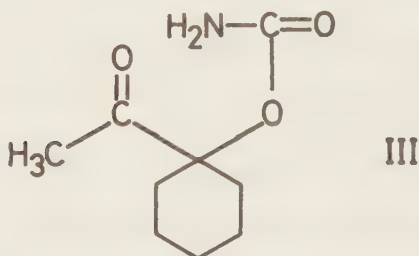
Zur Überprüfung des oben Dargelegten wurden folgende tertiäre α -Ketoalkyl-carbaminsäureester herangezogen:



3-Benzyl-4-chromanonyl-(3)-carbaminsäureester



1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester

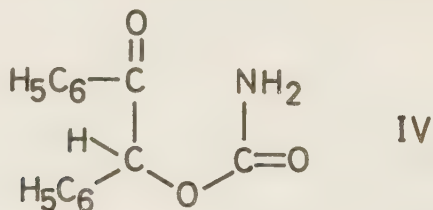


1-Acetyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester

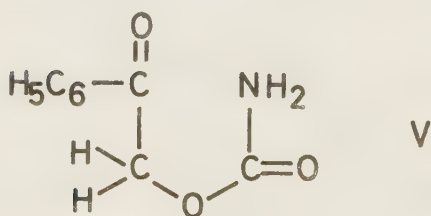
Von diesen drei Verbindungen war auf Grund der im Abschnitt 1 b geschilderten Überlegungen zu hoffen, daß ihre Cyclisierung die gewünschten Derivate des 3-Oxazolinons-(2) liefern könnte.

Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften und zur Stütze meiner Überlegungen bezüglich des Ringschlusses wurden noch die analogen Carbaminsäureester von Benzoin ¹³⁾ und von *ω*-Hydroxy-acetophenon ¹⁴⁾ dargestellt, welche ja die isomeren 4-Oxazolinone-(2) erbringen sollten. Diese Carbaminsäureester sind bis jetzt

meines Wissens noch nicht rein dargestellt worden.

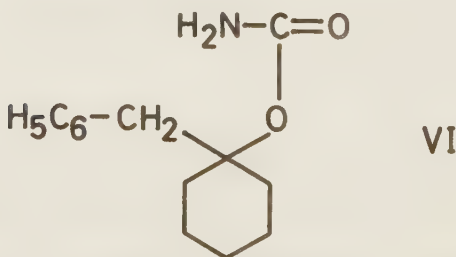


Phenyl-benzoylmethyl-carbaminsäureester



Benzoylmethyl-carbaminsäureester

Als Modell- und Bezugssubstanz für spektrale Vergleiche wurde der 1-Benzyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (VI) dargestellt.



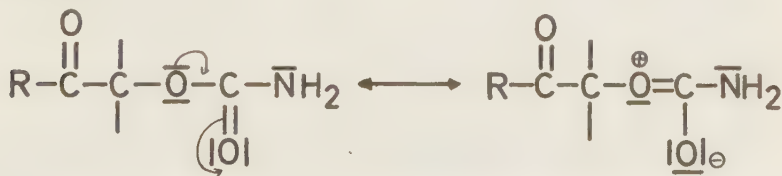
1-Benzyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester

Wie bei ähnlichen Carbaminsäureestern findet man hier nämlich vier starke NH-Valenzschwingungen (bei 3560, 3400, 3330 und 3250 cm^{-1}) und nicht nur deren zwei, wie bei "normalen" Säureamiden. Dagegen liegen die anderen, für Säureamide charakteristischen Banden (Säureamidbande I bei 1680, Säureamidbande II bei 1608 und Säureamidbande III bei 1397 cm^{-1}) im üblichen Bereich.

Auch die von mir dargestellten α -Ketoalkyl-carbaminsäureester haben im Bereich von 3550 bis 3200 cm^{-1} mehr als zwei NH-Banden. Im allgemeinen sind sie jedoch nicht so sauber aufgelöst wie im Spektrum von VI. Man kann aber in allen Fällen die sehr hoch liegende Bande um 3500 cm^{-1} beobachten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in allen Verbindungen I - VI nicht die für "normale" Säureamide charakteristische Mesomerie vorliegt.



Vielmehr werden die wesentlichen Moleküleigenschaften durch eine andere, z u s ä t z l i c h e Mesomerie bestimmt:

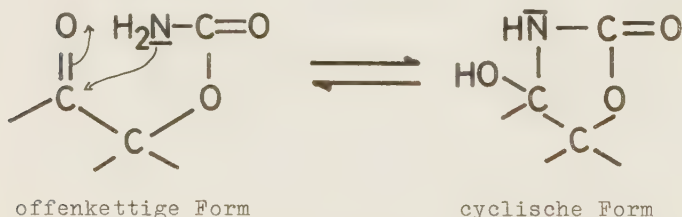


Die β -ständige Carbonylgruppe beeinträchtigt die Ausbildung dieser mesomeren Grenzstrukturen nicht.

Das bedeutet, daß die NH_2 -Gruppe meiner α -Ketoalkyl-carbaminsäureester ebenso nukleophil reagieren kann, wie dies von anderen Urethanen bekannt ist.

Offen ist noch die Frage, ob die sehr hoch liegenden Banden (3500 cm^{-1}) bei den α -Ketoalkyl-carbaminsäureestern nicht eventuell von einer tautomeren Ringform herrühren könnten.

Zum Beispiel:



In der Tat lassen sich für die Verbindungen II und III eine Reihe von wichtigen Argumenten für das Vorliegen der tautomeren cyclischen Form finden. So weisen die folgenden Gründe darauf hin, daß Verbindung II normalerweise als Gemisch mit 40 % der offenkettigen und 60 % der cyclischen Form erhalten wird:

α) Die Lage der Säureamidbanden im IR-Spektrum

Aus dem NH/OH -Valenzschwingungsbereich der IR-Spektren läßt sich wegen der schlechten Auflösung kein Rückschluß

ziehen. Aber die bei den Verbindungen II und III gegenüber I und IV - VI merklich höher liegende Säureamidbande I gestattet eine wichtige Aussage.

Lage der Säureamidbanden I und II (in cm^{-1}) im IR-Spektrum (KBr) der Carbaminsäureester

Verbindung Nr.	I	II	III	IV	V	VI
Amidbande I	1735	1750	1770	1730	1700	1685
Amidbande II	1615	fehlt	fehlt	1620	1612	1607

Tabelle 1

Auffallend ist bei Verbindung II und III das Fehlen der starken Amidbande II und die um durchschnittlich $30 - 40 \text{ cm}^{-1}$ höhere Lage der Säureamidbande I. Dieser Befund deutet auf das Vorliegen einer 5-Ring-Struktur bei den Verbindungen II und III ¹⁵⁾.

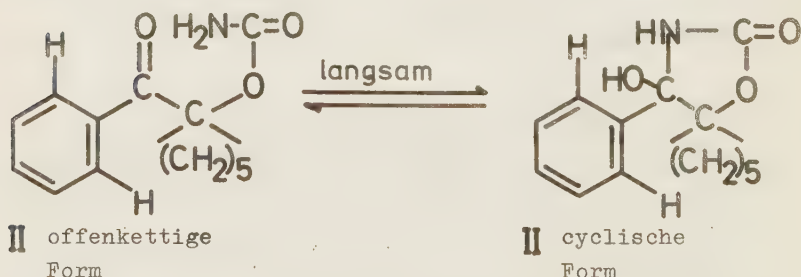
β) Die NH/OH-Signale im ^1H -NMR-Spektrum

Im ^1H -Kernresonanzspektrum der Verbindungen I, IV, V und VI findet man für die H-Atome der NH_2 -Gruppe ein Singulett, welches je nach dem Lösungsmittel bei unterschiedlicher Feldstärke erscheint. Charakteristisch für dieses Signal ist die Austauschbarkeit der H-Atome gegen Deuterium beim Schütteln mit D_2O .

Im ^1H -Kernresonanzspektrum von II findet man dagegen drei verschiedene Signale von H-Atomen, welche einen H/D-Austausch geben: bei $\tau = 6.70$ ein breites unscharfes Signal, bei $\tau = 3.85$ ein ebenfalls breites unscharfes Signal und bei $\tau = 2.25$ ein scharfes Singulett.

aus dem Vergleich mit den ^1H -Kernresonanzspektren der anderen Verbindungen nehme ich an, daß das Signal bei $\tau = 3.85$ der offenkettigen Form des 1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureesters zukommt und die beiden anderen Signale von seiner cyclischen Form stammen.

Wahrscheinlich ist hierbei das Signal bei $\tau = 6.70$ der Hydroxylgruppe zuzuordnen und das Signal bei $\tau = 2.25$ der NH-Gruppe. Weiterhin läßt sich aus den Intensitäten abschätzen, daß etwa 60 % in der cyclischen Form vorliegen.



g) Die Lage der Aromatensignale im ^1H -NMR-Spektrum

Eine Stütze für diese Ansicht liefert die Intensität des Signals für die beiden Protonen am Benzolring, welche benachbart zur Carbonylgruppe stehen. Im Fall der offen-

kettigen Form von II werden sie durch den Anisotropie-
kegel der C=O - Gruppierung nach tiefem Feld verschoben
und erscheinen, annähernd als Doppeldublett, deutlich ab-
gesetzt von den übrigen aromatischen H-Atomen. Bei der
cyclischen Form von II ist eine solche Verschiebung
nicht zu erwarten 16).

Die Intensität dieser beiden, abgesetzt erscheinenden
aromatischen Protonen entspricht im Kernresonanzspektrum
von Verbindung II jedoch nicht zwei H-Atomen, wie man für
das ausschließliche Vorliegen der offenkettigen Form er-
warten muß, sondern nur etwa 40 - 50 % davon. Dieser Ge-
halt an offenkettiger Form von II läßt sich dann auch
andererseits, wie oben gezeigt, aus der Intensität der
NH/OH-Signale ableiten.

6) Isolierung von Vertretern der cyclischen Form

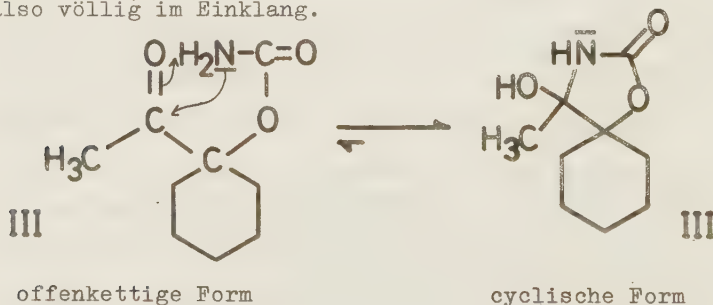
Im Gegensatz zum offenkettigen Tautomeren, welches
nicht rein erhalten wurde, konnte die cyclische Verbindung
von II rein dargestellt werden. Dazu wurde das bei der
Verseifung von 1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäure-
ester-N-sulfonsäurechlorid erhaltene Gemisch von offen-
kettiger und cyclischer Form der Verbindung II mit kata-
lytischen Mengen an p-Toluolsulfonsäure in Benzol unter
Rückfluß erhitzt. Dann konnte aus dem Reaktionsgemisch
das 4-Hydroxy-4-phenyl-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on,
die cyclische Form von II herauskristallisiert werden.

Im IR-Spektrum des 4-Hydroxy-4-phenyl-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on findet man jetzt bei 3550 cm^{-1} eine breite OH-Valenzschwingung (welche die schmale NH-Bande überdeckt) und es fehlt die Säureamidbande II.

Das ^1H -Kernresonanzspektrum der cyclischen Form von II enthält nur noch zwei H/D-austauschbare Signale bei $\tau = 3.65$ (NH) und bei $\tau = 1.85$ (OH), sowie keine nach tiefem Feld verschobenen aromatischen Protonen.

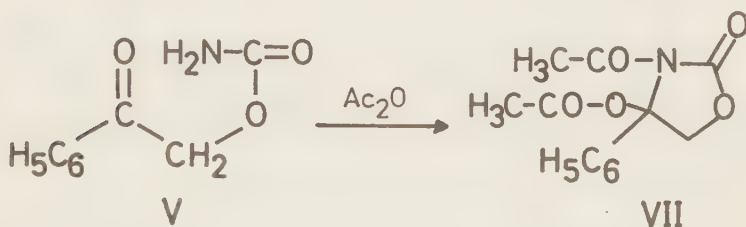
Somit ist gezeigt, daß im Fall der Verbindung II der α -Ketoalkyl-carbaminsäureester offenbar leicht in seine tautomere cyclische Form umgewandelt werden kann.

Bei Verbindung III weist das IR-Spektrum (Säureamidbande I bei 1770 cm^{-1}) darauf hin, daß ich hier nur die cyclische Form in die Hand bekommen habe. Das ^1H -Kernresonanzspektrum zeigt zwei H/D-austauschbare Signale bei $\tau = 4.5$ und $\tau = 2.39$ und steht mit diesem Befund also völlig im Einklang.



Demzufolge liegen die α -Ketoalkyl-carbaminsäure-ester I,IV,V und VI offenkettig vor. Von Verbindung II sind beide Tautomere gefaßt worden (nur das cyclische rein); von III habe ich nur die cyclische Form erhalten.

Im Fall der Verbindung V konnte jedoch wenigstens ein Derivat der cyclischen Form erhalten werden: durch Erhitzen von V in Acetanhydrid erhielt man das Diacetat VII.



Die Struktur wurde durch das IR- und ^1H -NMR-Spektrum gesichert:

Im IR-Spektrum findet man drei C=O-Valenzschwingungen; die der Ring-Carbonylfunktion bei $1800/1790\text{ cm}^{-1}$, die der O-Acetat-Gruppe bei 1745 cm^{-1} und die des N-Acetates bei 1720 cm^{-1} .

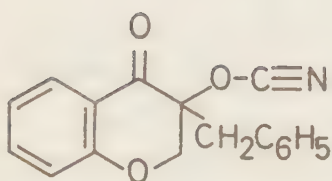
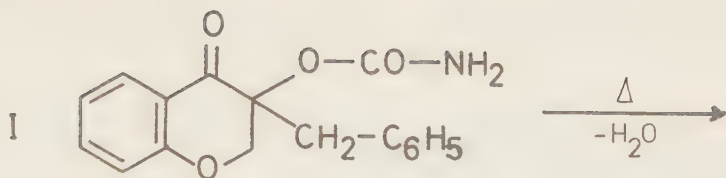
Das ^1H -Kernresonanzspektrum zeigt außer den beiden Singulettts bei $\tau = 7.66$ und $\tau = 7.40$, die den Methylgruppen der Acetatreste zuzuordnen sind, noch bei $\tau = 5.28$ das AB-System der Methylengruppe des 5-Ringes.

3. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der

3-Oxazolinone-(2)

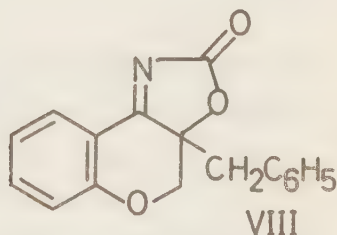
Einen Hinweis, daß die Pyrolyse der α -Ketoalkyl-carbaminsäureester tatsächlich möglich sei, gab das Erhitzen einer Probe der Verbindung I im Schmelzpunktsröhrchen auf etwa 50°C über den Schmelzpunkt hinaus (ca. 200°C). Hierbei wurde unter Aufsieden der Substanz die Bildung einer, am kalten Ende des Röhrchens wieder kondensierenden Flüssigkeit (Wasser) beobachtet.

Nachfolgende, im präparativem Maßstab durchgeführte Pyrolysen des Carbaminsäureesters I haben diesen Befund voll bestätigt: Beim Erhitzen um ca. 50°C über den Schmelzpunkt hinaus wird eine neue Verbindung erhalten, welche der Analyse nach ein Dehydratisierungsprodukt von I ist. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung zeigte eindeutig, daß keine Polykondensation eingetreten war, so daß auf Grund der Analyse nur zwei Strukturen in Frage kamen:



Struktur **A**

oder



Struktur **B**

Gegen das Vorliegen der Cyansäureester-Struktur A
sprechen folgende Gründe:

α) Beim Übergang von I nach **A** sollte sich die Lage der C=O-Valenzschwingung der Keton-Carbonylgruppe nicht wesentlich verändern. In Wirklichkeit findet man aber, daß die Bande des Keton-Carbonyls von I (1695 cm^{-1}) verschwindet und bei $1790/1800\text{ cm}^{-1}$ eine neue Carbonyldoppelbande erscheint.

β) Im IR-Spektrum von Alkylcyansäureestern wird als charakteristische Bande die C≡N-Valenzschwingung im

Bereich von $2240 - 2280 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet ¹⁷⁾. Im Spektrum meiner Verbindung tritt dort keine Absorption auf.

Für das Vorliegen der 3-Oxazolinon-(2)-Struktur B

sprechen folgende Gründe:

α) Das Verschwinden der Keton-Carbonylbande bei 1695 cm^{-1}

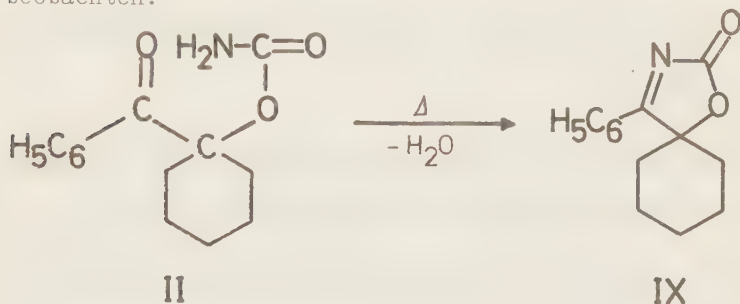
β) Das Auftreten einer neuen, sehr hoch liegenden Carbonylschwingung als Doppelbande bei $1790/1800 \text{ cm}^{-1}$. Eine bei so hoher Wellenzahl erscheinende Carbonylbande ist ein charakteristischer Hinweis für das Vorhandensein eines stark gespannten, ungesättigten 5-Ringes mit lacton-artiger Struktur ¹⁸⁾. Im Vergleich dazu findet man auch bei den 4-Oxazolinonen-(2) eine sehr hoch liegende Carbonylschwingung um 1760 cm^{-1} ^{9) 19)}.

γ) Die Reduktion mit Lithiumalanat zu einem Dihydroprodukt; vgl. dazu Abschnitt 7.

Auf Grund dieser Argumente nehme ich an, daß bei der Pyrolyse von I das 3a-benzyl-2.3a-dihydro-2H-chromeno-[3.4-d]oxazolon-(2) (VIII) ²⁰⁾ entsteht, also das gesuchte 3-Oxazolinon-(2).

Die gleichen Überlegungen führen dazu, dem Pyrolyseprodukt von II die analoge Struktur des 4-Phenyl-5-penta-

methylen-3-oxazolinon-(2) (IX) zuzuordnen. Man findet auch bei dieser Verbindung im IR-Spektrum keine NH-Bande mehr, wohl aber eine intensive C=O-valenzschwingung bei 1770 cm^{-1} . Auch im ^1H -Kernresonanzspektrum kann man das Verschwinden der H/D-austauschbaren Signale (NH/OH) beobachten.

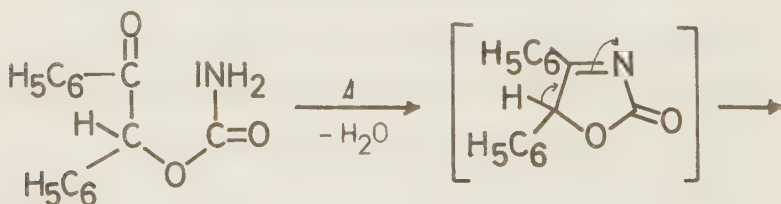


Beide 3-Oxazolinone-(2) sind farblose, wohlkristallisierte Verbindungen. Sie sind thermisch sehr stabil und unbegrenzt haltbar. Ihre Verseifung mit verdünnter Natronlauge liefert unter Ringspaltung und Verlust der Carbaminsäure-Struktur den zugrundeliegenden α -Ketoalkohol zurück.

4. Die Cyclisierung der nicht-tertiären α -Ketoalkyl-
carbaminsäureester

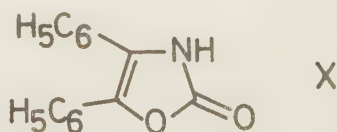
a) Cyclisierung eines sekundären α -Ketoalkyl-carbamin-
säureesters

Die Pyrolyse von Phenyl-benzoylmethyl-carbaminsäure-
ester (IV) gelang glatt und lieferte das schon von
G o m p p e r ⁹⁾ direkt aus Benzoin und Urethan erhal-
tene 4.5-Diphenyl-4-oxazolinon-(2) (X). Damit war die
Richtigkeit meiner Vermutung bestätigt, daß sich die
3-Oxazolinone-(2) mit einem H-Atom an C-5 im Verlauf
der Pyrolyse in die 4-Oxazolinone-(2) umlagern:



Carbaminsäureester IV

3-Oxazolinon-(2)



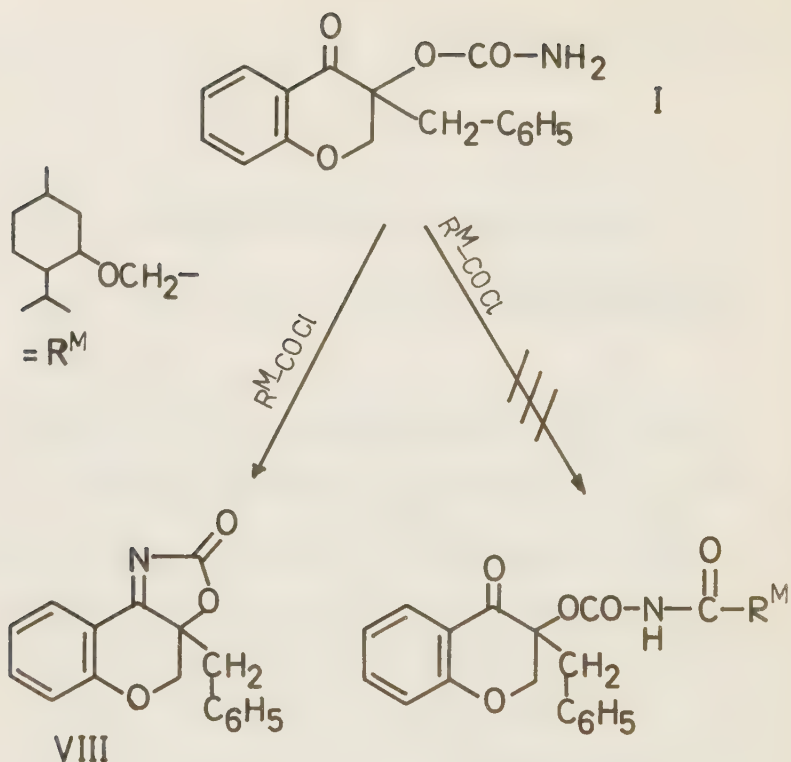
4-Oxazolinon-(2)

b) Cyclisierung eines primären α -Ketoalkyl-carbaminsäureesters

Die Pyrolyse von Benzoylmethyl-carbaminsäureester (V) bereitete Schwierigkeiten. Stets wurden nicht trennbare Gemische von verschiedenen Verbindungen erhalten.

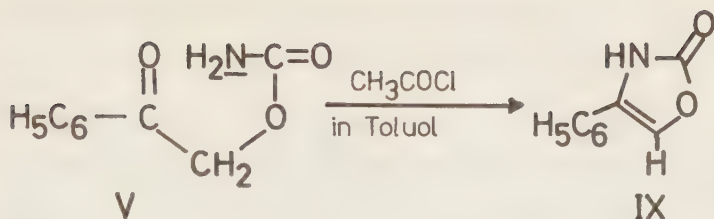
Aus diesem Grund habe ich nach einer besseren Methode zur Cyclisierung von α -Ketoalkyl-carbaminsäureestern gesucht. Der Schlüssel zum Erfolg war dabei folgende Beobachtung:

Im Verlauf der Untersuchungen von I war auch versucht worden, durch Umsetzung dieses Carbaminsäureesters mit R-(-)-Menthoxycetylchlorid zu einem trennbaren Diastereomergemisch zu gelangen. Es ist dabei aber nie geglückt, eine Verbindung in die Hand zu bekommen, welche sowohl die aromatischen Reste als auch den Menthylrest gemeinsam enthielt. Nach der erfolgreichen Cyclisierung von I zu VIII konnte ich auch im Rohprodukt des Menthoxycetylchlorid-Ansatzes das Oxazolinon VIII nachweisen.



Dieser überraschende Befund führte dazu, die Cyclisierung von V mit Acetylchlorid in Toluol zu versuchen, welche dann auch tatsächlich glatt vonstatten ging.

Mit Hilfe dieser neuen Ringschlußmethode konnte also auch der Carbaminsäureester V sehr einfach und mit guten Ausbeuten cyclisiert werden, wobei in Analogie zu IV das bislang noch nicht bekannte 4-Phenyl-4-oxazolinon-(2) (XI) ²¹⁾ entstand:

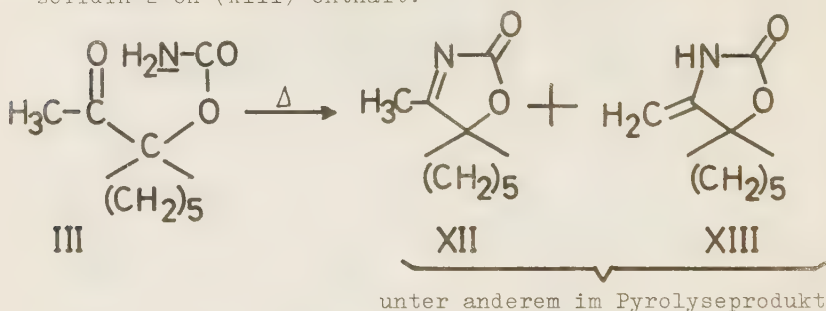


5. Die Reaktionen des 1-Acetyl-cyclohexyl-(1)-
=====
carbaminsäureesters (III)
=====

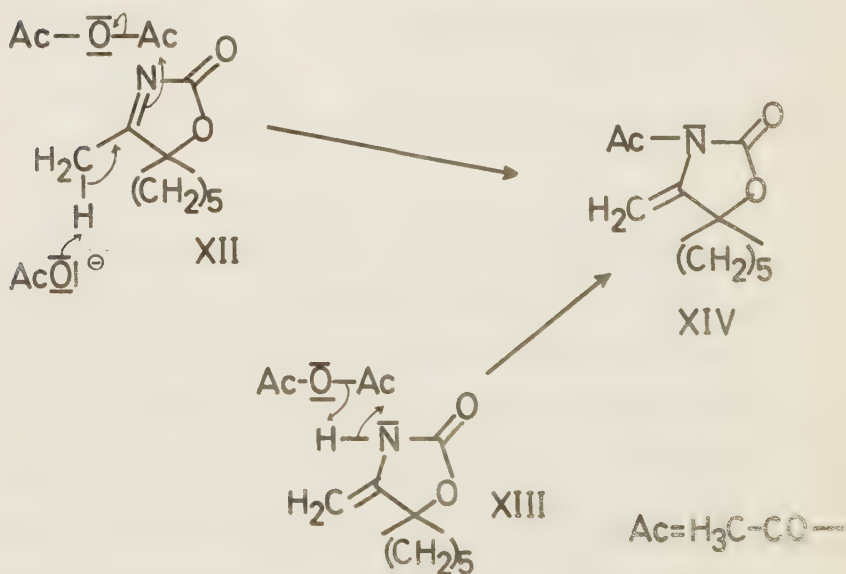
a) Pyrolyse von Verbindung III

Die Pyrolyse des in der cyclischen Form vorliegenden Carbaminsäureesters III verlief nicht analog der im Abschnitt 3 beschriebenen α -Ketoalkyl-carbaminsäureester. Zwar trat ebenfalls Dehydratisierung ein, das Reaktionsprodukt war jedoch ein außerordentlich komplexes Gemisch. Durch Erhitzen dieses Rohproduktes mit Acetanhydrid konnte jedoch mit etwa 45 % Ausbeute ein cyclisches Acetat erhalten werden, dessen Struktur zugeordnet werden konnte. Demnach entsteht bei der Pyrolyse von III ein Gemisch, welches unter anderem 4-Methyl-5-pentamethylen-3-oxa-

zolinon-(2) (XII) und 4-Methylen-5-pentamethylen-oxa-
zolidin-2-on (XIII) enthält.



Die Behandlung mit Acetanhydrid kann von beiden Produk-
ten ausgehend zum Acetat XIV führen:



Man erhält demnach nicht ein 3-Oxazolinon-(2), sondern das 3-Acetyl-4-methylen-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XIV).

Die Strukturzuordnung gründet sich auf folgenden Befund: Im IR-Spektrum von XIV findet man neben der C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion im 5-Ring (1790 und 1780 cm^{-1}) noch die C=O-Valenzschwingungsbande des Acetatrestes (1710 cm^{-1}), sowie die C=C-Valenzschwingung der Doppelbindung (1660 cm^{-1}). Das ^1H -Kernresonanzspektrum enthält neben dem Singulett der Acetylgruppe ($\tau = 7.4$) noch die beiden Dubletts ($\tau = 5.4$ und $\tau = 4.08$) eines AX-Systems, welches den beiden H-Atomen an der exocyclischen Doppelbindung zukommt.

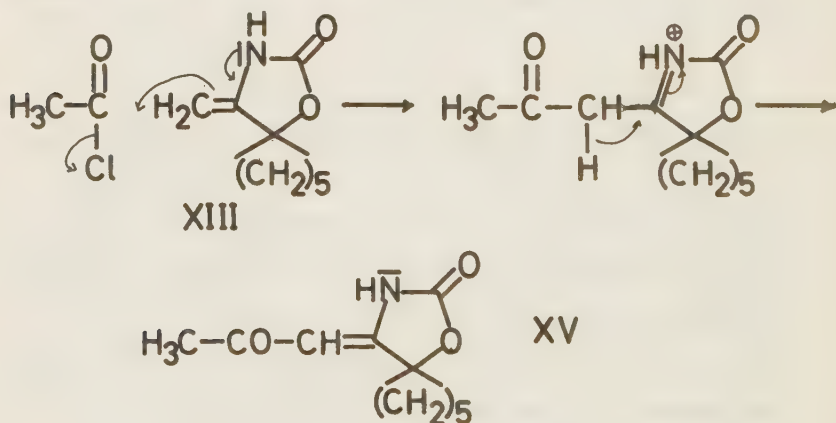
b) Behandlung von III mit Acetylchlorid in Toluol

Beim Erhitzen von III mit Acetylchlorid in Toluol entstand zur Hauptsache eine in Toluol unlösliche salzartige Substanz. Beim Eindampfen der Toluollösung wurde ein weiteres Produkt erhalten, welches mit dem unter 5 a beschriebenen XIV und auch mit dem salzartigen Anteil nicht identisch war.

Die Struktur dieser Substanz wurde auf folgendem Wege abgeleitet:

Die Verbindung war der analytischen Zusammensetzung nach isomer zu XIV; auch das IR-Spektrum war dem von XIV ähnlich, enthielt jedoch zusätzlich eine NH-Bande. Das ^1H -Kernresonanzspektrum zeigte neben dem Signal einer Acetylgruppe ($\tau = 7.83$) und dem eines NH-Protons nur noch das Signal für ein olefinisches H-Atom (neben den immer vorhandenen Signalen des Cyclohexanrestes).

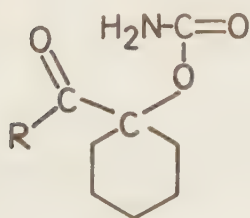
Aus diesen Daten wurde folgende Struktur und Bildungsweise für die erhaltene Verbindung XV abgeleitet: Das zunächst bei der Cyclisierung wie bei 5 a sich bildende XIII wird nicht N-acetyliert (wie zur Bildung von XIV), sondern es erleidet, wie ein Enamin, C-Acetylierung nach folgendem Schema:



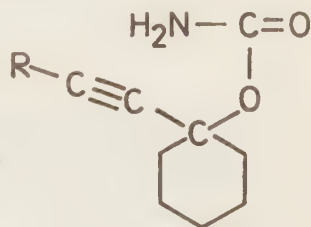
Der Carbaminsäureester III hat somit bei beiden Ringschlußmethoden nur Produkte der Oxazolidinonstruktur geliefert.

6. Versuche zur direkten Synthese von 4-Methyl- und
 4-Phenyl-5-pentamethylen-3-oxazolinon-(2) (IX und
 XII) aus den entsprechenden Alkinolen

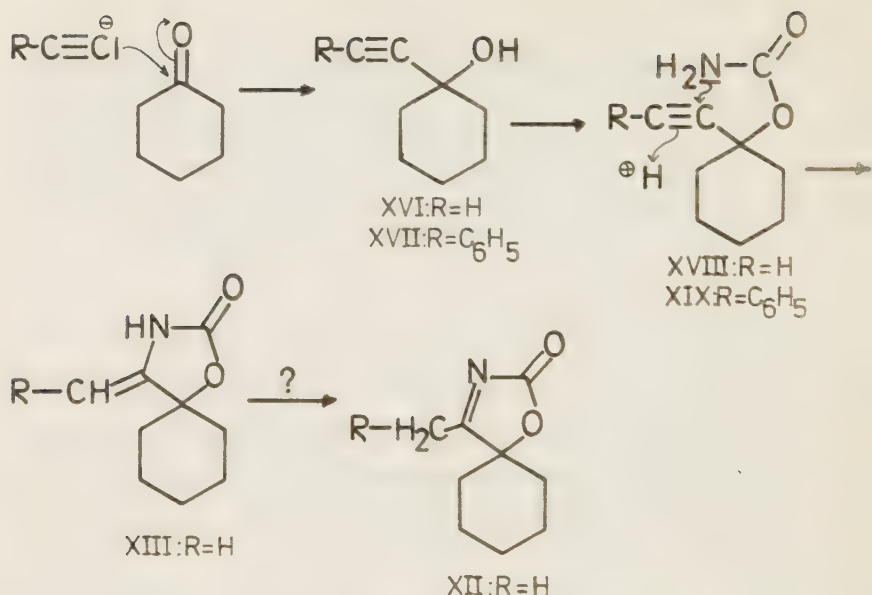
Formal auf der gleichen Oxydationsstufe wie die
 α -Ketoalkyl-carbaminsäureester stehen die Carbamin-
 säureester von α -Alkinolen:



entspricht
 formal



Da sich die α -Alkinole überaus leicht durch Addition
 von Acetylenen an Carbonylverbindungen darstellen
 lassen, war es sehr verlockend, nachstehende Reaktions-
 folge zu untersuchen und zu prüfen, ob man hierbei tat-
 sächlich zu 3-Oxazolinonen-(2) gelangen kann.



Die beiden Alkinole, das 1-Äthynyl-1-cyclohexanol (XVI) und das 1-Phenyläthynyl-1-cyclohexanol (XVII) sind wohl bekannt 22) 23).

Die davon abgeleiteten Carbaminsäureester sind ebenfalls bekannt 24) 25). Sie wurden aber durch Umsetzung der Alkinole mit Phosgen und Behandlung des gebildeten Säurechlorides mit Ammoniak dargestellt.

Ich habe die beiden Verbindungen XVIII und XIX analog zu den anderen Carbaminsäureestern durch Umsetzung von XVI und XVII mit N-Carbonylsulfamidsäure-chlorid und

Verseifen des Additionsproduktes mit Wasser dargestellt.

Überraschend und wichtig ist hierbei, daß sich das acetylenische H-Atom des 1-Äthynyl-1-cyclohexanol~~s~~ (XVI) nicht weiter mit N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid umsetzt, auch nicht bei 1-molarem Überschuß an Isocyanat.

Die von mir dargestellten Carbamate XVIII und XIX entsprechen nach Analyse und Schmelzpunkt den Angaben der Literatur. Spektren der Verbindungen sind bislang nicht veröffentlicht; sie sollen daher im Abschnitt B 6 abgehandelt werden.

Für den Ringschluß der Verbindungen XVIII und XIX zu substituierten Oxazolinonen wurden die folgenden Methoden herangezogen:

- a) Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol unter Rückfluß. Hierbei wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert.²⁶⁾
- b) Beim Erhitzen in Pyridin unter Rückfluß²⁷⁾ tritt Spaltung des Carbaminsäureesters ein. Man erhält mit guter Ausbeute das Alkinol zurück.
- c) Erhitzen mit Natriumacetat in Acetanhydrid²⁸⁾ unter Rückfluß. Es entsteht ein schmieriges Reaktionsprodukt, dessen IR-Spektrum keinen Anhaltspunkt dafür gibt, daß eine Substanz mit 5-Ringstruktur in der Mischung

vorliegen könnte.

d) Beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Toluol unter Rückfluß erhielt ich im Falle der Verbindung XVIII wieder Ausgangsmaterial zurück, im Falle von XIX entstand ein braunes, schmieriges Reaktionsprodukt, dessen IR-Spektrum kein Verdachtsmoment auf Ringschlußprodukt enthielt.

e) Rühren in Äther mit methanolischer Kalilauge bei Raumtemperatur ¹⁹⁾ bringt wieder Ausgangsmaterial.

f) Mit Chlorwasserstoff gesättigtes Benzol in der Siedehitze ²⁹⁾. Ich erhielt ein schmieriges Reaktionsprodukt, das nach Aussage des IR-Spektrums hauptsächlich Ausgangsmaterial enthielt.

g) Erhitzen mit katalytischen Mengen Natriumäthylat in Äthanol unter Rückfluß ³⁰⁾ liefert ein gelbes Öl, das dem IR-Spektrum nach sehr viel Ausgangsmaterial aber kein Oxazolinon enthält.

h) Äthanolische Salzsäure in der Hitze liefert ein braunes Öl. Das IR-Spektrum gibt keinen Anhaltspunkt für ein Ringschlußprodukt.

i) Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur bringt ein Reaktionsprodukt, das nicht schmilzt sondern nur erweicht. Das IR-Spektrum zeigt keinen Gehalt an Oxazolinon

k) Erhitzen in Dioxan mit katalytischen Mengen an frisch
bereitetem Kupfer-I-chlorid ³¹⁾ unter Rückfluß ³²⁾.

Die braune Reaktionsschmiere lieferte ein IR-Spektrum ohne irgendwelche Hinweise auf ein Ringprodukt.

l) Für das Erhitzen in Dimethylformamid mit kataly-
tischen Mengen an frisch bereiteten Kupfer-I-chlorid
unter Rückfluß gilt das unter k) Gesagte.

m) Erhitzen mit katalytischen Mengen an Kupfer-I-chlorid
in Diäthylenglykoldimethyläther ("Diglyme") auf 160°C.

Das IR-Spektrum des entstandenen braunen Öles ließ kein
gewünschtes Produkt vermuten.

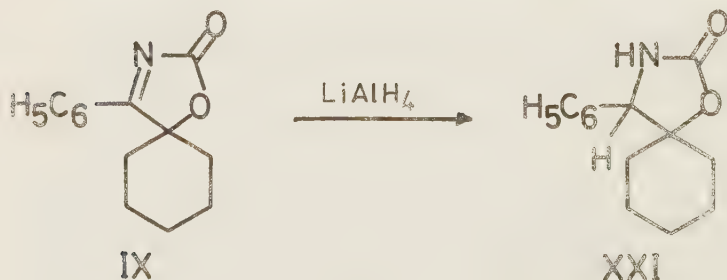
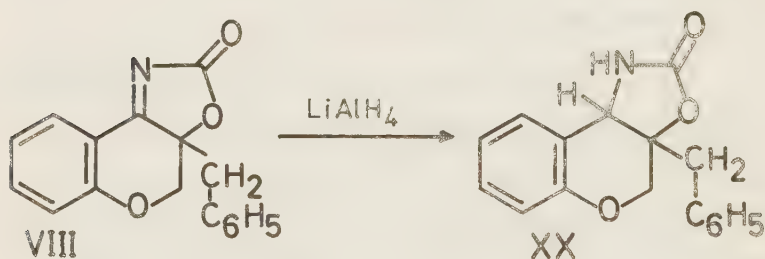
n) Erhitzen mit Quecksilber-I-chlorid und Quecksilber-I-
acetat in Dimethylformamid brachte Ausgangsmaterial.

In keinem der Versuche konnte also im IR-Spektrum des
Rohproduktes die für die 3-Oxazolinone-(2) und die
4-Oxazolinone-(2) charakteristische Bande um 1770 cm^{-1}
gefunden werden.

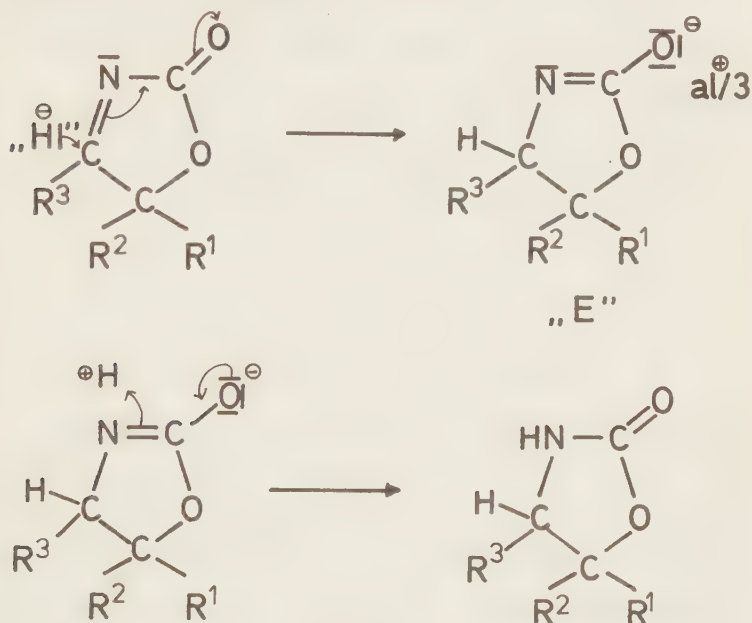
Dieser Befund steht in Einklang mit den Erfahrungen
von S h a c h a t und B a g n e l l , die eine Viel-
zahl N-substituierter -Äthynylalkyl-carbaminsäureester
in Oxazolidinon-Derivate übergeführt haben, die aber den
1-Äthynyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (xviii)
ebenfalls nicht cyclisieren konnten ³⁰⁾.

7. Die Reduktion der 3-Oxazolinone-(2) VIII und IX

Die Reduktion von VIII und von IX gelingt glatt mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran. Man erhält hierbei die Dihydroverbindungen, von VIII ausgehend das 3a-Benzyl-1.2.3a.9b-tetrahydro-2H-chromeno[3.4-d]oxazolon-(2) ²⁰⁾ (XX) und von IX das 4-Phenyl-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XXI).



Ich nehme an, daß bei der Reduktion zuerst eine 1.4-Addition unter Bildung des Enolatkomplexes **E** stattfindet. Dieser ergibt beim Aufarbeiten mit wässriger Säure die Verbindungen **XX** und **XXI**.



Für die Strukturzuordnung der Verbindungen **XX** und **XXI** sprechen folgende Argumente:

Im IR-Spektrum der beiden Dihydroverbindungen findet man jeweils eine NH-Valenzschwingungsbande bei 3300 cm^{-1} . Die Carbonylabsorption erscheint als breite Doppelbande bei $1750/1720\text{ cm}^{-1}$ und hat die erwartungsgemäß

ähnliche Lage wie bei der cyclischen Form der Carbaminsäureester.

Die ^1H -Kernresonanzspektren der Verbindungen xX und xXI enthalten unter anderem je ein Signal für die NH-Gruppe (bei $\tau = 2.1$ bzw. $\tau = 3.08$) und für das benzyllische H-Atom (bei $\tau = 5.33$ bzw. $\tau = 5.43$).

Damit ist die Struktur der beiden Verbindungen xX und xXI eindeutig gesichert.

B) A U S F Ü H R L I C H E D I S K U S S I O N
=====

D E R I N F R A R O T - U N D ¹ H - K E R N -
=====

R E S O N A N Z - S P E K T R E N
=====

Die ¹H-Kernresonanzspektren wurden an einem 60 MHz -
Gerät, Typ C-60 H , der Fa. J e o l , Tokyo aufgenommen.
Die Angabe der Signale erfolgt in τ -Werten, bezogen auf
Tetramethylsilan (TMS , $\tau = 10,0$) als inneren Standard.
Herrn Dr. G e i b e l bin ich besonderen Dank schuldig
für die Mitteilung vieler aufnahmetechnischer Kniffe
und für manche wertvolle Diskussion spektroskopischer
Phänomene.

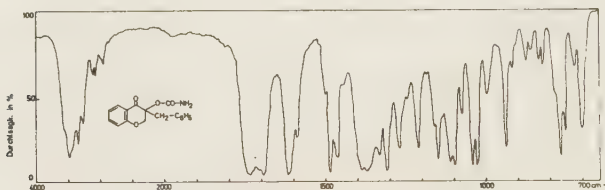
Die Infrarotspektren wurden an einem LEITZ-Doppel-
strahlgerät gemessen, das dem Institut für Organische
Chemie dankenswerterweise von der Deutschen Forschungs-
gemeinschaft leihweise zur Verfügung gestellt wird.

Bei der Deutung der Infrarotspektren durfte ich oftmals aus dem reichen Erfahrungsschatz des Herrn Dr. H a a g schöpfen. Frl. S c h m i d t verdanke ich eine Unzahl von IR-spektren.

1. Die α -Ketoalkyl-carbaminsäureester

3-Benzyl-4-chromanonyl-(3)-carbaminsäureester (I)

Die Banden des IR-Spektrums (fest in KBr) werden wie folgt zugeordnet:



$\left. \begin{matrix} 3495 \\ 3350 \\ 3270 \end{matrix} \right\} \text{cm}^{-1}$ Die nicht vollständig aufgelösten Banden der NH-Valenzschwingungen

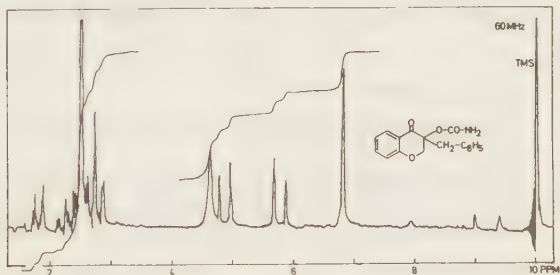
1735 cm^{-1} Die Valenzschwingung der C=O-Gruppe des Carbaminsäurerestes (Säureamidbande I)

1695 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Ketogruppe des Chromanringes

1615 cm^{-1} Die Säureamidbande II (NH-Deformations-
schwingung)

1390 } cm^{-1} Die Säureamidbande III (C-N-Valenz-
1370 } schwingung)

Im ^1H -Kernresonanzspektrum von I (Lösung in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{NO}_2$, 7+1) findet man die folgenden Signale:



$\tau = 6.80$ Das Singulett der beiden benzylichen H-Atome

$\tau_{\text{H}_a} = 5.79$ Das AB-System der beiden H-Atome an C-2 des

$\tau_{\text{H}_B} = 4.89$ Chromanringes mit $J_{AB} = 11 \text{ Hz}$

$\tau = 4.61$ Das Singulett der NH_2 -Protonen

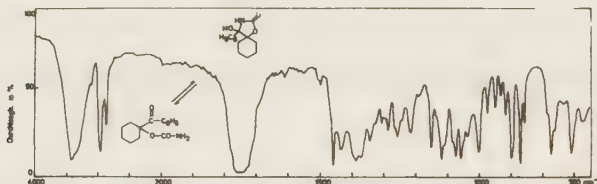
$\tau = 1.70$ bis 2.88 Das Multipllett von 9 aromatischen
H-Atomen

(Verunreinigungen: CD_2HNO_2 bei $\tau = 7.92$)

1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (II)

(Mischung der offenkettigen und cyclischen Form)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) beobachtet man die folgenden wichtigen Banden:

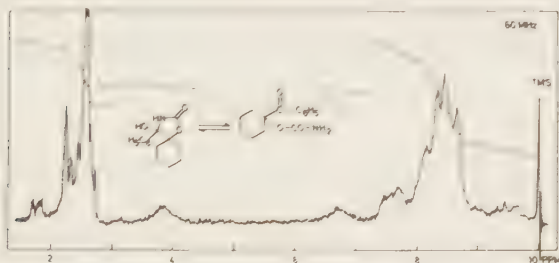


3430 cm^{-1} Die nicht aufgelöste breite Bande der NH-Valenzschwingungen der offenkettigen und der NH- und OH-valenzschwingung der cyclischen Form von II

1750 cm^{-1} mit Schulter bei 1690 cm^{-1} . Die breite, nicht aufgelöste Bande der C=O-valenzschwingung beider Carbonylgruppen in der offenkettigen und der Ring-Carbonylfunktion der cyclischen Form von II

1370 cm^{-1} Die Säureamidbande III
1390

Im ^1H -Kernresonanzspektrum des Tautomerengemisches von II (Lösung in $\text{CDCl}_3/\text{d}^6\text{-DMSO}, 4+1$) kann man die Signale wie folgt zuordnen:



$\tau = 7.2$ bis 8.2 Die komplexe Signalgruppe der Protonen am Cyclohexanrest

$\tau = 6.70$ Das Proton der OH-Gruppe der cyclischen Form von II (H/D-austauschbar)

$\tau = 3.25$ Das Signal der NH_2 -Gruppe der offenkettigen Form von II (H/D-austauschbar)

$\tau = 2.25$ Das Singulett des NH-Protons der cyclischen Form von II (H/D-austauschbar)

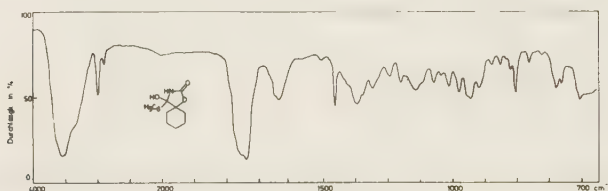
$\tau = 1.6$ bis 2.7 Das Multiplett der aromatischen Protonen

(Verunreinigungen: $\text{d}^5\text{-DMSO}$ bei $\tau = 7.5$)

1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (II)

(reine cyclische Form)

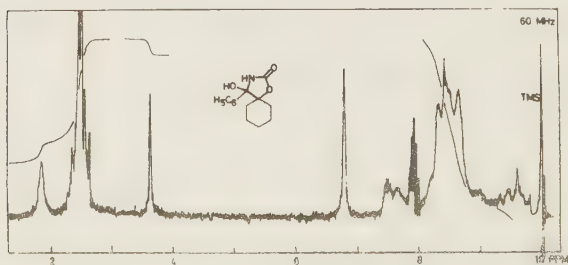
Im IR-Spektrum (fest in KBr) der reinen cyclischen Form von II bemerkt man die folgenden wichtigen Veränderungen:



3550 cm^{-1} mit Schulter bei 3350 cm^{-1} die nicht aufgelöste Bande der OH- und NH-Valenzschwingung

1750 } cm^{-1} Die Doppelbande der C=O-Valenzschwingung
1735 }

Das ^1H -Kernresonanzspektrum der reinen cyclischen Form von II (Lösung in d^6 -Aceton/ d^6 -DMSO, 5+1) hat die folgende Gestalt:



$\tau = 7.7$ bis 8.7 Das komplexe Multiplett der H-Atome am Cyclohexanrest

$\tau = 3.65$ Das Singulett des NH-Protons (H/D-austauschbar)

$\tau = 1.85$ Das Singulett des Protons der Hydroxylgruppe (H/D-austauschbar)

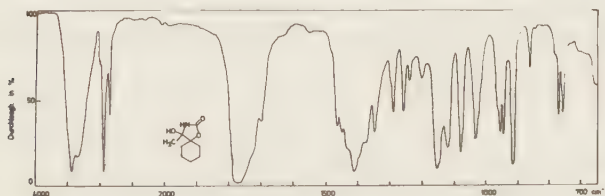
$\tau = 2.28$ bis 2.69 Die Signale von 5 aromatischen Protonen

(Verunreinigungen: d^5 -Aceton bei $\tau = 7.94$, d^5 -DMSO bei $\tau = 7.48$ und Wasser bei $\tau = 6.78$)

1-Acetyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (III)

(reine cyclische Form)

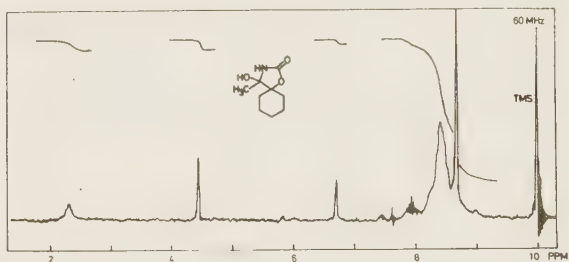
Im IR-Spektrum (fest in KBr) sind die folgenden Banden von Wichtigkeit:



3460 cm^{-1} Die OH-Valenzschwingungsbande, nicht vollständig von der NH-Valenzschwingungsbande aufgelöst

1770 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion des 5-Ringes

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in $\text{d}^6\text{-Aceton/d}^6\text{-DMSO, 4+1}$) der Verbindung III sind die einzelnen Signale den folgenden Strukturelementen zuzuordnen:



$\tau = 8.69$ Das Singulett der 3 Protonen an der CH_3 -Gruppe

$\tau = 7.7$ bis 8.8 Die komplexe Signalgruppe der H-Atome am Cyclohexanrest

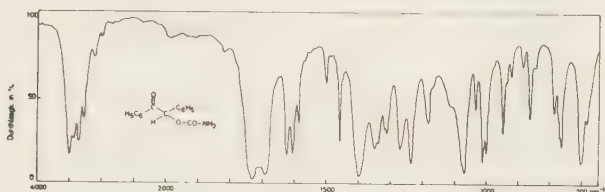
$\tau = 4.50$ Das Singulett des NH-Protons (H/D-austauschbar)

$\tau = 2.39$ Das breite Signal des OH-Protons (H/D-austauschbar)

(Verunreinigungen: $\text{d}^5\text{-Aceton}$ bei $\tau = 7.9$, $\text{d}^5\text{-DMSO}$ bei $\tau = 7.4$ und Wasser bei $\tau = 6.73$)

Phenyl-benzoylmethyl-carbaminsäureester (IV)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) von IV findet man folgende wichtige Banden:



$\left. \begin{array}{l} 3500 \\ 3420 \\ 3300 \\ 3270 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1}$ Die NH-Valenzschwingungen

1730 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingungen des Estercarbonyls
(Säureamidbande I)

1685 cm^{-1} C=O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe des
Benzoylrestes

1620 cm^{-1} Säureamidbande II (NH-Deformationsschwingung)

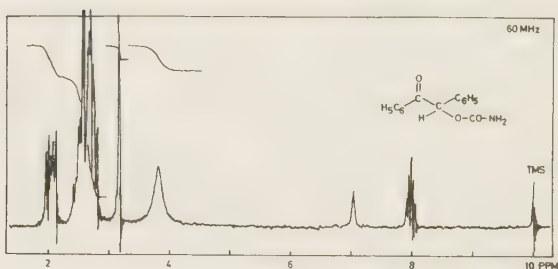
1395 cm^{-1} Säureamidbande III (C-N-Valenzschwingung)

Im ^1H -Kernresonanzspektrum von IV (Lösung in d^6 -Aceton) findet man die folgenden Signale:

$\tau = 3.82$ Die 2 Protonen der NH_2 -Gruppe (H/D-austauschbar)

$\tau = 3.16$ Das durch den benachbarten Sauerstoff in seiner

magnetischen Abschirmung zusätzlich beeinflusste und daher bei tieferem Feld erscheinende benzyllische Proton

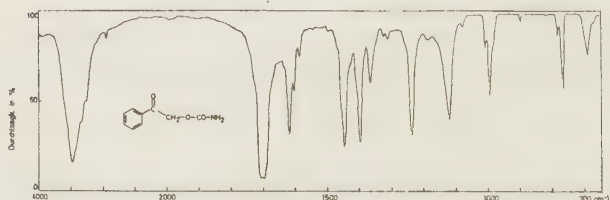


$\tau = 1.92$ bis 2.81 Die Signale von 10 aromatischen Wasserstoffen

(Verunreinigungen: d^5 -Aceton $\tau \sim 8.0$ und Wasser $\tau \sim 7.04$)

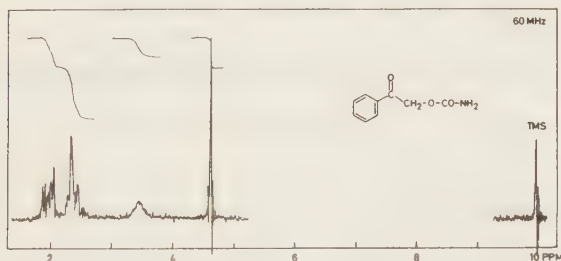
Benzoylmethyl-carbaminsäureester (V)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) der Verbindung V kann man die folgenden wichtigen Banden zuordnen:



- 3480 cm^{-1} mit Schultern bei 3290 cm^{-1} und 3250 cm^{-1}
Die NH-Valenzschwingungen der Amidgruppe
- 1705 cm^{-1} Doppelbande der C=O-Valenzschwingungen der
1690 beiden Carbonylfunktionen
- 1615 cm^{-1} Säureamidbande II
- 1395 cm^{-1} Säureamidbande III

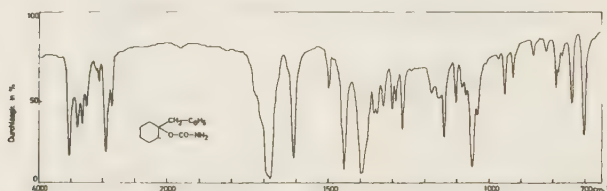
Das ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in d^6 -Aceton/ d^6 -DMSO, 4+1) des Carbaminsäureesters V zeigt die folgenden Signale:



- $\tau = 4.64$ Das Singulett der H-Atome der CH_2 -Gruppe
- $\tau = 3.48$ Das Signal der NH_2 -Protonen (H/D-austauschbar)
- $\tau = 1.87$ bis 2.5 Das Multiplett von 5 aromatischen
H-Atomen
- (Verunreinigungen: d^5 -Aceton bei $\tau = 7.9$, d^5 -DMSO bei
 $\tau = 7.43$ und Wasser bei $\tau = 6.68$)

1-Benzyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (VI)

Das IR-Spektrum (fest in KBr) enthält unter anderem folgende charakteristische Banden:



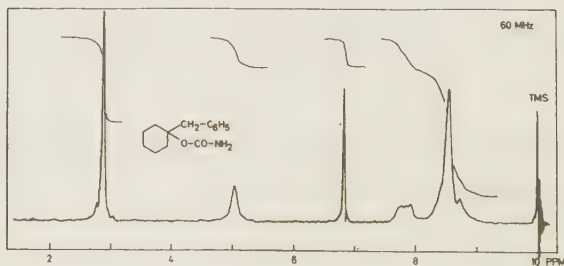
$\left. \begin{array}{l} 3560 \\ 3400 \\ 3300 \\ 3250 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1}$ NH-Valenzschwingungen

1680 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingungen (Säureamidbande I)

1608 cm^{-1} Säureamidbande II

1397 cm^{-1} Säureamidbande III

Das ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CCl_4) der Verbindung VI enthält folgende Signale:



$\tau = 7.6$ bis 8.9 Die komplexe Signalgruppe von 10
H-Atomen am Cyclohexanrest

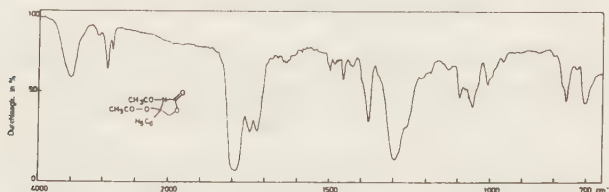
$\tau = 6.85$ Das Singulett von zwei benzyllischen Protonen

$\tau = 5.05$ Das Signal der beiden NH_2 -Protonen (H/D-
austauschbar)

$\tau = 2.9$ Das Signal von 5 aromatischen H-Atomen

2. Das Diacetat VII

Im IR-Spektrum (fest in KBr) des 3-Acetyl-4-acetoxy-
4-phenyl-oxazolidinon-(2) (VII) werden die folgenden
wichtigen Banden zugeordnet:



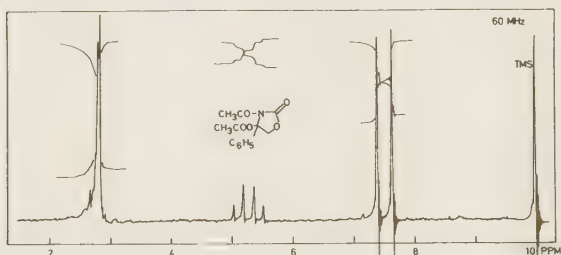
2940 } cm^{-1} Die C-H-Valenzschwingungen der Acetyl-
2800 }
reste

1800 } cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der 5-Ring-
1790 } Carbonylfunktion

1745 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der O-Acetatgruppe

1720 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der N-Acetatgruppe

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) werden folgende Signale den einzelnen Strukturelementen der Verbindung VII zugeordnet:



$\tau = 7.66$ Die zwei Singulets der 6 H-Atome der

$\tau = 7.40$ Methylgruppen in den Acetatresten

$\tau_{\text{H}_a} = 5.92$ Das AB-System der beiden Wasserstoffe der

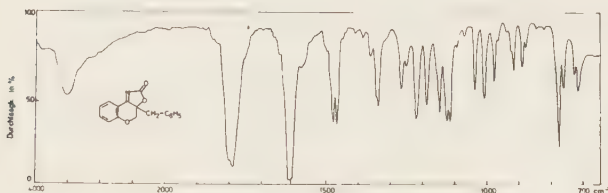
$\tau_{\text{H}_b} = 5.10$ CH_2 -Gruppe des 5-Rings mit $J_{\text{AB}} = 9$ Hz

$\tau = 2.5$ bis 2.9 Die Signale von 5 aromatischen
H-Atomen

3. Die 3-Oxazolinone-(2)

3a-Benzyl-2.3a-dihydro-2H-chromeno[3.4-d]oxazolin-(2) (VIII)

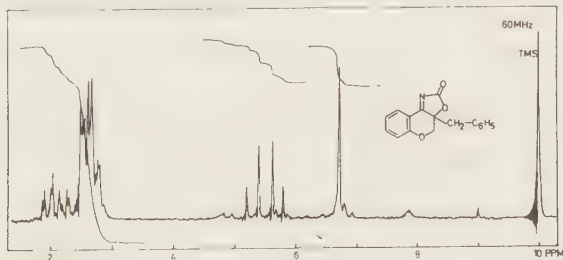
Im IR-Spektrum (fest in KBr) der Verbindung VIII sind vor allem die folgenden Banden von Wichtigkeit:



1800 cm^{-1} Intensive Doppelbande der C=O-Valenzschwingung der 5-Ring-Carbonylfunktion

1610 cm^{-1} Die C=N-Valenzschwingungsbande

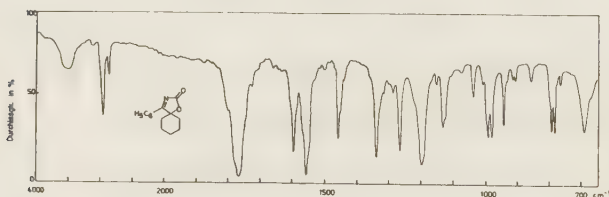
Das ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) zeigt folgende Signale:



- $\tau = 6.72$ Das Singulett der zwei benzyllischen H-Atome
- $\tau_{\text{H}} = 5.70$ Das AB-System der beiden H-Atome an C-2 des
- $\tau_{\text{H}} = 5.30$ Chromanrings mit $J_{\text{AB}} = 12$ Hz
- $\tau = 1.85$ bis 2.8 Die Signale von 9 aromatischen H-Atomen

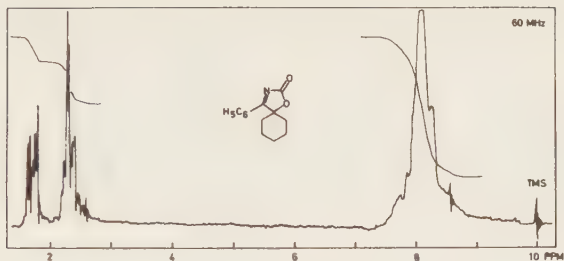
4-Phenyl-5-pentamethylen-3-oxazolinon-(2) (IX)

Das IR-Spektrum (fest in KBr) von IX weist folgende charakteristische Banden auf:



- 2860 cm^{-1} Die C-H-Valenzschwingungen der aliphatischen
- 2960 H-Atome
- 1770 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion

Das ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) weist natürlich außer den Signalen der Phenylgruppe und des Cyclohexanrestes keine anderen Signale auf:



$\tau = 7.4$ bis 8.9 Die komplexe Signalgruppe der 10
H-Atome des Cyclohexanrestes

$\tau = 1.68$ bis 2.65 Das Multiplett von 5 aromatischen
H-Atomen

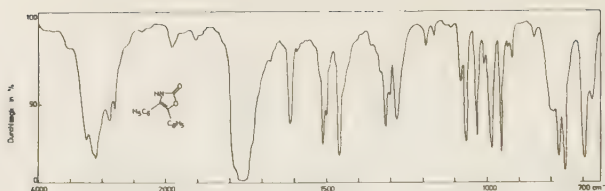
4. Die 4-Oxazolinone-(2)

4.5-Diphenyl-4-oxazolinon-(2) (X)

Das IR-Spektrum ⁹⁾ (fest in KBr) der Verbindung X
zeigt folgende wesentliche Banden:

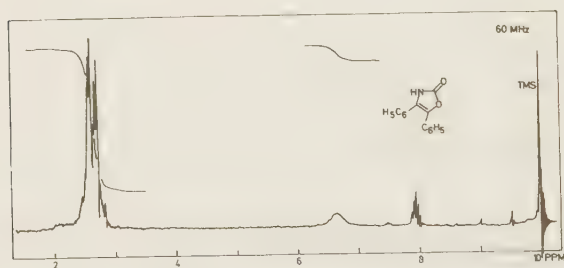
3250 cm^{-1} Die NH-Valenzschwingung
 3100

1755 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion



1605 cm^{-1} Die C=C-Valenzschwingung

Das ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in d^6 -Aceton/ d^6 -DMSO, 3+2) der Verbindung X zeigt wie erwartet nur zwei Signalgruppen:



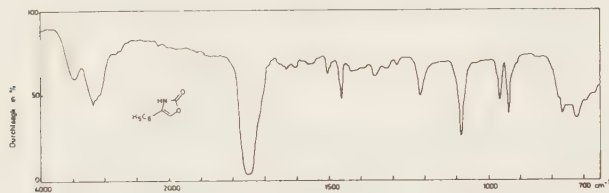
$\tau = 6.65$ Das Signal des NH-Protons (H/D-austauschbar)

$\tau = 2.45$ bis 2.85 Die Signale von 10 aromatischen
H-Atomen

(Verunreinigungen: d^5 -Aceton bei $\tau = 7.96$ und d^5 -DMSO
bei $\tau = 7.50$)

4-Phenyl-4-oxazolinon-(2) (XI)

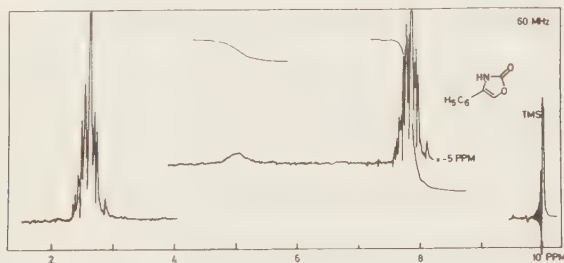
Im IR-Spektrum (fest in KBr) von XI findet man folgende wichtige Banden:



3190 cm^{-1} Die NH-Valenzschwingung

1750 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in d^6 -Aceton) findet man folgende Signale:



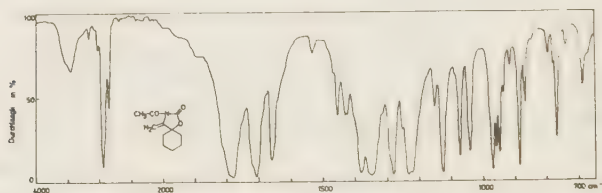
$\tau = -0.23$ Das Signal des NH-Protons (H/D-austauschbar)

$\tau = 2.43 - 2.9$ Die Signale von 5 aromatischen H-Atomen

5. Die Acetate XIV und XV

3-Acetyl-4-methylen-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XIV)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) der Verbindung XIV findet man die folgenden wichtigen Banden:



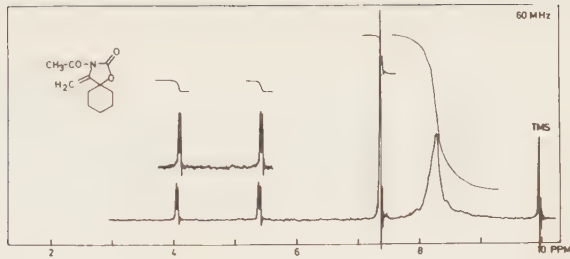
2960 } cm^{-1} Die C-H-Valenzschwingungen der aliphatischen
2820 } H-Atome

1790 } cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonyl-
1780 } funktion des 5-Ringes

1710 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunk-
tion der Acetatgruppe

1660 cm^{-1} Die C=C-Valenzschwingungsbande

Das ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) zeigt die folgenden Signale:



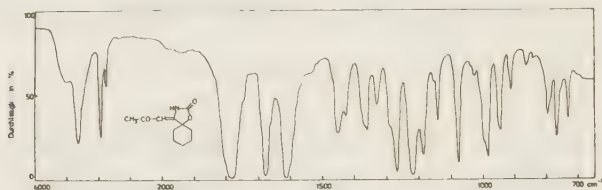
$\tau = 7.8$ bis 8.8 Die komplexe Signalgruppe der 10
H-Atome des Cyclohexanrestes

$\tau = 7.40$ Das Singulett der 3 Protonen der Acetat-
gruppe

$\tau_{H_{eq}} = 5.40$ Die beiden Dubletts des AX-Systems der
 $\tau_{H_x} = 4.08$ H-Atome an der Exomethylen-Gruppe mit $J_{AX} = 2$ Hz.
(Die benachbarte Carbonylfunktion des Acetat-
restes bewirkt eine sehr unterschiedliche mag-
netische Umgebung der beiden an der Doppel-
bindung fixierten H-Atome. Deshalb erscheinen
sie nicht wie erwartet als AB- sondern als
AX-System.)

4-Acetyliden-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XV)

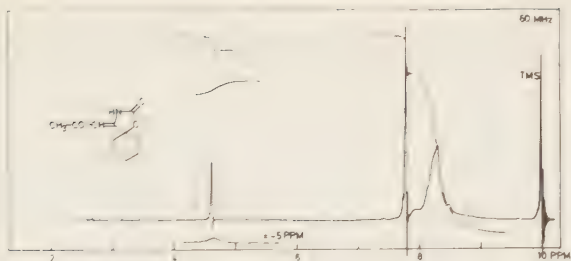
Im IR-Spektrum (fest in KBr) der Verbindung XV findet man die folgenden wichtigen Banden:



- 3320 cm^{-1} Die NH-Valenzschwingung
- 1785 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion des 5-Ringes
- 1680 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylfunktion der Acetatgruppe
- 1615 cm^{-1} Die C=C-Valenzschwingung

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) findet man folgende Signale:

- $\tau = 7.7$ bis 8.7 Die Signale der 10 H-Atome des Cyclohexanrestes
- $\tau = 7.83$ Das Singulett der 3 H-Atome der Acetatgruppe



$\tau = 4.67$ Das Singulett des olefinischen Protons

$\tau = -0.4$ Das Signal des Protons der NH-Gruppe (H/D-austauschbar)

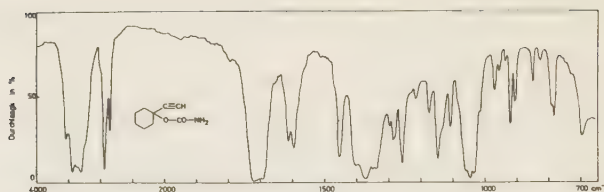
6. Die α -Äthynylalkyl-carbaminsäureester

1-Äthynyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (XVIII)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) der Verbindung XVIII findet man folgende wichtige Banden:

3600 cm^{-1} Die NH-Valenzschwingungen der Carbaminsäurestruktur;
3440 cm^{-1} C-H-Valenzschw. des Äthynylprotons
3300 cm^{-1}

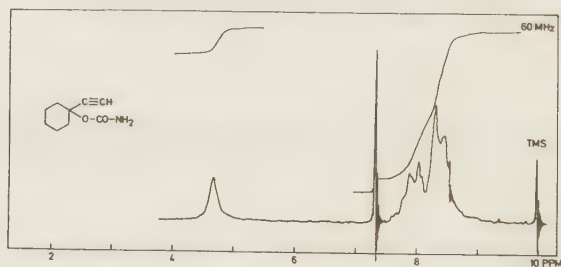
1710 cm^{-1} Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe (Säureamidbande I)



1598 } cm^{-1} Säureamidbande II
1612 }

1370 } cm^{-1} Säureamidbande III
1400 }

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) der Verbindung XVIII findet man folgende Signale:



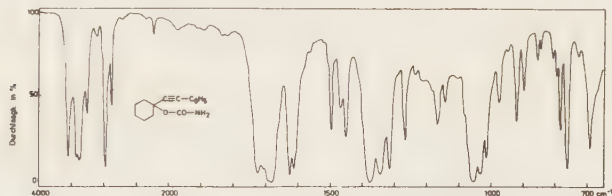
$\tau = 7.6$ bis 8.8 Die komplexe Signalgruppe von 10
H-Atomen am Cyclohexanrest

$\tau = 7.36$ Das Singulett des acetylenischen H-Atoms

$\tau = 4.69$ Das Signal der NH_2 -Protonen (H/D-austauschbar)

1-Phenyläthynyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (XIX)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) von XIX findet man unter anderem folgende Banden:



$\left. \begin{array}{l} 3600 \\ 3420 \\ 3380 \\ 3250 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1}$ NH-Valenzschwingungen

2230 cm^{-1} Die Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung

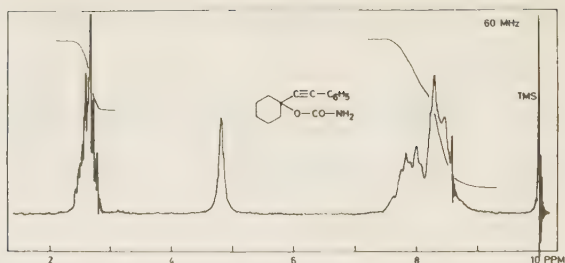
$\left. \begin{array}{l} 1720 \\ 1680 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1}$ Die Doppelbande der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung
 (Säureamidbande I)

$\left. \begin{array}{l} 1615 \\ 1605 \end{array} \right\} \text{cm}^{-1}$ Säureamidbande II

1378 cm^{-1} Säureamidbande III

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) von XIX findet man folgende Signale:

$\tau = 7.5$ bis 8.6 Die komplexe Signalgruppe von 10
 H-Atomen am Cyclohexanrest



$\tau = 4.82$ Das Singulett von den NH_2 -Protonen (H/D-austauschbar)

$\tau = 2.4$ bis 2.85 Das Multipllett der 5 aromatischen H-Atome

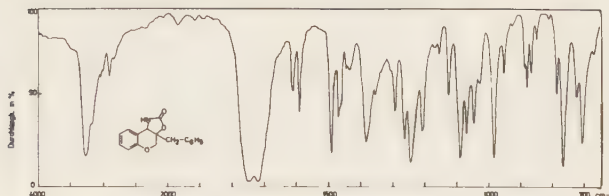
7. Die Reduktionsprodukte der 3-Oxazolinone-(2)

3a-Benzyl-1.2.3a.9b-tetrahydro-2H-chromeno[3.4-d]-oxazolon-(2) (XX)

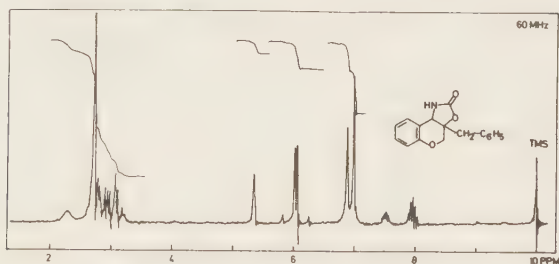
Im IR-Spektrum (fest in KBr) der Verbindung XX findet man unter anderem die folgenden wichtigen Banden:

3300 cm^{-1} Die NH-Valenzschwingung

1750 cm^{-1} Die Doppelbande der C=O-Valenzschwingung
 1730 cm^{-1} der Ring-Carbonylfunktion



Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in d^6 -Aceton/ d^6 -DMSO, 1+1) zeigen sich folgende Signale:



- $\tau = 6.9$ Das Singulett der beiden benzyllischen H-Atome des Substituenten an C-3 des Chromanringes
- $\tau_{\text{HA}} = 6.16$ Das AB-System der CH_2 -Gruppe an C-2 des Chromanringes mit $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$
- $\tau_{\text{HB}} = 5.91$
- $\tau = 5.33$ Das Singulett des benzyllischen Protons am C-4 des Chromanringes

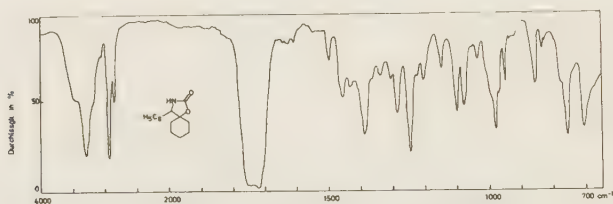
$\tau = 2.43$ bis 3.29 Die Signale von 9 aromatischen H-Atomen

$\tau = 2.12$ Das Singulett des NH-Protons (H/D-austauschbar)

(Verunreinigungen: d^5 -Aceton bei $\tau = 7.98$, d^5 -DMSO bei $\tau = 7.52$ und Wasser bei $\tau = 6.68$)

4-Phenyl-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XXI)

Im IR-Spektrum (fest in KBr) von XXI findet man folgende wichtige Banden:

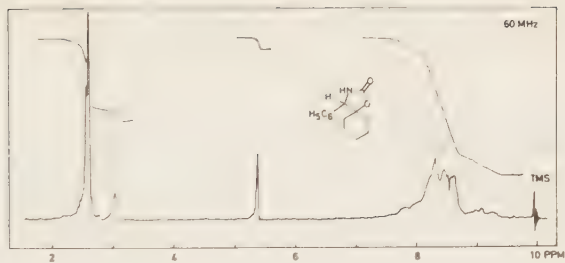


3300 cm^{-1} Die NH-Valenzschwingung

$\left. \begin{matrix} 1745 \\ 1720 \end{matrix} \right\} \text{cm}^{-1}$ Die Doppelbande der C=O-Valenzschwingung der Ring-Carbonylfunktion

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Lösung in CDCl_3) findet man folgende Signale:

$\tau = 7.4$ bis 8.8 Die komplexe Signalgruppe von 10 H-Atomen des Cyclohexanrestes



$\tau = 5.43$ Das Singulett des benzyllischen Protons

$\tau = 3.08$ Das Singulett des NH-Protons (H/D-austauschbar)

$\tau = 2.15$ bis 2.75 Die Signale von 5 aromatischen
H-Atomen

C) E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

=====

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert; zu ihrer Bestimmung diente ein Kupferblock nach Lindström.

Für die Anfertigung der Elementaranalysen danke ich Herrn Z a n k e l , Institut für Organische Chemie.

Die Angabe der Lösungsmittelmengen bezieht sich auf Raumteile.

1. Die α -Ketoalkyl-carbaminsäureester

3-Benzyl-4-chromanonyl-(3)-carbaminsäureester (I)

In einen 100 ml Einhalsschliffkolben, ausgestattet mit Magnetrührer und Trockenrohr, gab man erst 20 ml abs. Benzol, danach 2 ml N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid (23 mMol) und goß zu der Mischung unter Rühren rasch eine

Lösung von 5.6 g (23 mMol) 3-Hydroxy-3-benzyl-4-chromanon ³³⁾ in 10 ml abs. Benzol.

Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden zu dem entstandenen farblosen Kristallbrei 20 ml abs. Dioxan gegeben und in die sich bildende klare Lösung 20 ml Wasser eingerührt.

Über Nacht wurde kräftig durchmischt, dann die wässrige Phase abgetrennt und die Benzolschicht mit Ammonchloridlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels i.V. blieben 6.1 g (92 % d.Th.) eines Rohproduktes vom Schmelzpunkt 148-57° (unter Zersetzung).

Umkristallisieren aus 50 ml n-Butanol brachte 5.6 g (84 % d.Th.) vom Schmelzpunkt 152-59° (unter Zers.).

A n a l y s e :

$C_{17}H_{15}NO_4$ MG 297,30

Einwaage: 4,843 mg

Auswaagen: 12,170 mg CO_2 2,152 mg H_2O

Gefunden: C : 68,58 % H : 4,97 %

Berechnet C : 68,67 % H : 5,08 %

Einwaage: 5,770 mg

Auswaage: 0,250 ml (25,0°C; 739 mm Hg) N_2

Gefunden: N : 4,82 %

Berechnet: N : 4,71 %

1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (II)

(Mischung aus offenkettiger und cyclischer Form)

Zu einer Mischung aus 30 ml abs. Benzol und 2 ml (23 mMol) N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser die Lösung von 4.65 g (23 mMol) 1-Benzoyl-cyclohexanol-(1) in 30 ml abs. Benzol zugetropft. Nach 30 Min. kühlen bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Sulfochlorid mit 20 ml gereinigtem Dioxan in Lösung gebracht, 50 ml Wasser zugefügt und 14 Stunden gut durchmischt.

Nach dem Verdünnen des Ansatzes mit 150 ml Äther wurde die wässrige Phase abgetrennt, die Äther/Benzol-Schicht mit Ammonchloridlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.V. abgedampft. Das feste farblose Rohprodukt wog 5.0 g (88 % d.Th.) und schmolz bei 148-56° (Zers.). Es war genügend rein zur Weiterverarbeitung.

2.5 g des rohen Produktes von II wurden aus 40 ml Benzol/Essigester (3+1) umkristallisiert und ergaben 1.2 g vom Schmelzpunkt 154-56° (Zers.)

A n a l y s e :

C₁₄H₁₇NO₃ MG 247,28

Einwaage: 4,316 mg

Auswaagen: 10,680 mg CO₂ 2,575 mg H₂O

Gefunden: C : 67,90 % H : 6,69 %

Berechnet:	C : 67,99 %	H : 6,93 %
Einwaage:	4,652 mg	
Auswaage:	0,228 ml N ₂ (21,0°C; 733 mm Hg)	
Gefunden:	N : 5,43 %	
Berechnet:	N : 5,66 %	

1-Benzoyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (II)

(reine cyclische Form)

5 g des Tautomerengemisches von II wurden mit 150 mg p-Toluolsulfonsäure in 125 ml Benzol 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol i.V. abgedampft.

Aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisierten feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 168-71°, die mit dem Ausgangsmaterial vermennt bei 157-61° schmolzen.

A n a l y s e :

C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	MG	247,28	
Einwaage:	4,135 mg		
Auswaagen:	10,340 mg CO ₂	2,523 mg H ₂ O	
Gefunden:	C : 68,24 %	H : 6,83 %	
Berechnet:	C : 67,99 %	H : 6,93 %	

Einwaage: 4,362 mg
Auswaage: 0,217 ml N₂ (26,0°C; 728 mm Hg)
Gefunden: N : 5,44 %
Berechnet: N : 5,66 %

1-Acetyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (III)

Zu einer Mischung aus 100 ml abs. Dioxan und 10 ml (0,114 Mol) N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 16,2g (0,114 Mol) 1-Acetyl-cyclohexanol-(1) ³⁴⁾ unverdünnt langsam zugetropft. Nachdem die klare gelbe Mischung noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt hatte wurde sie vorsichtig in 0,75 l Eiswasser eingerührt. Die Ausfällung des Carbaminsäureesters wurde anschließend durch Zugabe von festem Kochsalz vervollständigt und die feinen, farblosen Nadeln am anderen Tag abgenutscht; sie wogen nach dem Trocknen 17,3 g (83 % d.Th.) und schmolzen bei 103-104°.

1 g wurde zur Analyse insgesamt 3x aus Benzol umkristallisiert und ergab 0,4 g vom Schmelzpunkt 125-27,5°.

A n a l y s e :

C₉H₁₅NO₃ MG 185,22
Einwaage: 4,723 mg
Auswaagen: 10,100 mg CO₂ 3,403 mg H₂O

Gefunden:	C : 58,36 %	H : 8,06 %
Berechnet:	C : 58,36 %	H : 8,16 %
Einwaage:	4,134 mg	
Auswaage:	0,296 ml N ₂ (25,0°C; 731 mm Hg)	
Gefunden:	N : 7,89 %	
Berechnet:	N : 7,56 %	

Phenyl-benzoylmethyl-carbaminsäureester (IV)

Zu einer Mischung aus 20 ml abs. Benzol und 2 ml (23mMol) N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid wurden unter Rühren und Kühlen mit Leitungswasser 4,6 g (23 mMol) Benzoin, gelöst in 50 ml abs. Benzol/Dioxan (3+2) zugeotropft. Nach 30 Min. Rühren bei Raumtemperatur wurde zu der klaren Reaktionsmischung 20 ml Wasser gegeben und über Nacht gut durchmischt.

Nach dem Zufügen von 150 ml Essigester, um ausgefallenes Produkt zu lösen, wurde von der wässrigen Phase abgetrennt und wie unter Verbindung II (Gemisch) beschrieben aufgearbeitet.

Man erhielt 5,1 g (88 % d.Th.) farblos kristallines Rohprodukt vom Schmelzpunkt 130-37⁰, das genügend rein zur Pyrolyse war.

Umkristallisieren aus 50 ml Methanol brachte 2,7 g vom Schmelzpunkt 133-39°.

A n a l y s e :

$C_{15}H_{13}NO_3$	MG	255,26	
Einwaage:	4,522 mg		
Auswaagen	11,729 mg CO_2	2,246 mg H_2O	
Gefunden:	C : 70,79 %	H : 5,06 %	
Berechnet:	C : 70,58 %	H : 5,13 %	
Einwaage:	4,953 mg		
Auswaage:	0,250 ml N_2 (25,0°C; 739 mm Hg)		
Gefunden:	N : 5,62 %		
Berechnet:	N : 5,49 %		

Benzoyl-methyl-carbaminsäureester (V)

Zu einer Mischung aus 20 ml abs. Benzol und 4 ml (45 mMol) N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser die Lösung von 6,2 g (45 mMol) ω -Hydroxy-acetophenon in 80 ml abs. Benzol zugetropft.

In der üblichen Weise wurde das ausgefallene Sulfochlorid mit 20 ml gereinigtem Dioxan in Lösung gebracht, mit 25 ml Wasser verseift und das sich fest abscheidende

Verseifungsprodukt in 300 ml Essigester aufgenommen, von der wässrigen Phase abgetrennt und wie gewohnt aufgearbeitet.

6,2 g (88 % d.Th.) Rohprodukt brachten nach dem Um-
lösen aus 75 ml n-Butanol 5,5 g (68 % d. Th.) vom
Schmelzpunkt 148,5-50,5°

A n a l y s e :

$C_9H_9NO_3$ MG 179,17

Einwaage: 4,397 mg

Auswaagen: 9,719 mg CO_2 1,918 mg H_2O

Gefunden: C : 60,32 % H : 4,88 %

Berechnet: C : 60,33 % H : 5,06 %

Einwaage: 4,253 mg

Auswaage: 0,314 ml N_2 (26,0°; 716 mm Hg)

Gefunden: N : 7,94 %

Berechnet N : 7,82 %

1-Benzyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (VI)

Aus 20 ml abs. Benzol und 4 ml (45 mMol) N-Carbonyl-
sulfamidsäurechlorid, sowie 8,6 g (45 mMol) 1-Benzyl-cyclo-
hexanol-(1) gelöst in 40 ml abs. Benzol wurde die Ad-
dition wie bei V beschrieben durchgeführt und das Sulfo-
chlorid nach dem Lösen mit 20 ml gereinigtem Dioxan und

Verseifen mit 30 ml Wasser wie üblich aufgearbeitet.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.V. blieb ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Petroläther zu einem farblosen Rohprodukt erstarrte, welches 10,0 g (94 % d.Th.) wog und bei 92-5° schmolz.

4,2 g wurden aus 50 ml Ligroin umgelöst und brachten 3,1 g vom Schmelzpunkt 96-9°.

A n a l y s e :

$C_{14}H_{19}NO_2$	MG	233,30	
Einwaage:		4,639 mg	
Auswaagen:	12,296 mg CO_2		3,331 mg H_2O
Gefunden:	C : 72,34 %		H : 8,03 %
Berechnet:	C : 72,17 %		H : 8,21 %
Einwaage:		5,405 mg	
Auswaage:		0,286 ml N_2 (25°C; 742 mm.Hg)	
Gefunden:		N : 5,92 %	
Berechnet:		N : 6,00 %	

2. Das Diacetat VII

3-Acetyl-4-acetoxy-4-phenyl-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (VII)

150 mg V wurden in 35 ml Acetanhydrid 28 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einrühren in warmes Wasser wurde

dekantiert und das Öl in 100 ml Benzol/Äther (1:1) gelöst, die Lösung neutral gewaschen, getrocknet und i.V. eingedampft. Es blieb ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte.

Nach dem Umkristallisieren aus 15 ml Cyclohexan/Benzol (4+1) kamen fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 125-28 (Zers.)

3. Die 3-Oxazolinone-(2)

3a-Benzyl-2.3a-dihydro-2H-chromen [3.4-d]oxazolon-(2) (VIII)

2 g I wurden in einem offenen Reaktionsgefäß in ein auf etwa 180° vorgeheiztes Ölbad so langsam eingebracht, daß zu heftiges Aufschäumen durch die eintretende Reaktion vermieden wurde. Bis zur Beendigung der Wasserdampfentwicklung, ca. 1 Stunde, wurde bei 180-200° Ölbadtemperatur gehalten und dafür Sorge getragen, daß an der Wandung kondensierendes Wasser nicht in die Reaktionsmischung zurückkrann.

Nach dem Abkühlen kristallisierte die zähe, gelbe Schmelze alsbald durch und konnte mit heißem Benzol aus dem Gefäß gespült werden. Dieses Produkt vom Schmelz-

punkt 184-86⁰ brachte nach dem Umkristallisieren aus 30 ml Benzol 1,2 g (62 % d.Th.) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 187,5-88,5⁰.

A n a l y s e :

C₁₇H₁₃N₃O₃ MG 279,28

Einwaage: 5,010 mg

Auswaagen: 13,425 mg CO₂ 2,062 mg H₂O

Gefunden: C : 73,13 % H : 4,60 %

Berechnet: C : 73,11 % H : 4,69 %

Einwaage: 4,182 mg

auswaage: 0,184 ml N₂ (25⁰C; 739 mm Hg)

Gefunden: N : 4,90 %

Berechnet: N : 5,02 %

Molekulargewicht (osmometrisch): Gefunden: 287,5

4-Phenyl-5-pentamethylen-3-oxazolinon-(2) (IX)

1,0 g der Verbindung II wurden wie oben beschrieben pyrolysiert; jedoch war hier die Reaktion nach 10 Min. praktisch beendet, so daß nach 15 Min. abgekühlt wurde, worauf die fast farblose Schmelze in langen Nadeln durchkristallisierte.

aus 20 ml Cyclohexan kristallisierten 0,75 g (78 % d.Th.) farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 100-02,5⁰.

Die Analysenprobe wurde nochmals aus Cyclohexan umkristallisiert und schmolz bei 104-06°.

A n a l y s e :

C₁₄H₁₅NO₂ MG 229,28

Einwaage: 4,237 mg

Auswaagen: 11,408 mg CO₂ 2,501 mg H₂O

Gefunden: C : 73,48 % H : 6,60 %

Berechnet: C : 73,34 % H : 6,59 %

Einwaage: 4,456 mg

Auswaage: 0,257 ml N₂ (26°C; 716 mm Hg)

Gefunden: N : 6,20 %

Berechnet: N : 6,11 %

4. Die 4-Oxazolinone-(2)

4.5-Diphenyl-4-oxazolinon-(2) (X)

2,7 g IV wurden analog den Angaben für Verbindung I solange bei 200° pyrolysiert bis die Schmelze erstarrte. Das farblose Rohprodukt schmolz bei 201-03°, wurde aus 30 ml Cyclohexan/Benzol (1:1) umkristallisiert und ergab 1,9 g (76 % d.Th.) vom Schmelzpunkt 209-10°; Lit. ⁹⁾: 211°

A n a l y s e :

$C_{15}H_{11}NO_2$	MG	237,25	
Einwaage:		4,184 mg	
Auswaagen:	11,617 mg CO_2		1,707 mg H_2O
Gefunden:	C : 75,77 %		H : 4,56 %
Berechnet:	C : 75,93 %		H : 4,67 %
Einwaage:		4,050 mg	
Auswaage:		0,214 ml N_2 (25°C; 739 mmHg)	
Gefunden:	N : 5,88 %		
Berechnet:	N : 5,90 %		

Molekulargewicht(osmometrisch): Gefunden: 220

4-Phenyl-4-oxazolinon-(2)

2 g (11 mMol) V wurden mit 0,9 g (11mMol) Acetylchlorid in 80 ml abs.Toluol 20 Stunden unter Rückfluß gekocht.Es wurde heiß vom schwarzen Produkt filtriert und das Filtrat i.V. eingedampft.Es blieben 1,4 g (78 % d.Th.) einer gelben kristallinen Substanz, die, nochmals aus Toluol umkristallisiert 0,9 g gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 143-45° lieferte.

A n a l y s e :

$C_9H_7NO_2$	MG	161,50
Einwaage:		4,469 mg

Auswaagen:	11,043 mg CO ₂	1,703 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 67,32 %	H : 4,26 %
Berechnet:	C : 67,07 %	H : 4,38 %
Einwaage:	3,554 mg	
Auswaage:	0,270 ml N ₂ (25°C; 736 mm Hg)	
Gefunden:	N : 8,74 %	
Berechnet:	N : 8,69 %	

5. Die Acetate XIV und XV

3- Acetyl-4-methylen-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XIV)

1,5 g III wurden bei 200° 1/2 Stunde pyrolysiert und die dunkelbraune Reaktionsmischung mit 50 ml Acetanhydrid übergossen und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Einrühren in warmes Wasser, Abtrennen und Trocknen des braunen Öles konnte beim Anreiben mit Petroläther 0,7 g festes Produkt erhalten werden, aus dem durch Sublimation bei 70-80°/0,01 mm farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 89-92° erhalten werden konnten.

A n a l y s e :

C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	MG	209,24	
Einwaage:	4,949 mg		
Auswaagen:	11,465 mg CO ₂	3,146 mg H ₂ O	

Gefunden: C : 63,22 % H : 7,11 %

Berechnet: C : 63,14 % H : 7,23 %

Einwaage: 4,305 mg

Auswaage: 0,271 ml N₂ (25°C; 731 mm Hg)

Gefunden: N : 6,93 %

Berechnet: N : 6,69 %

4-Acetonyliden-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XV)

10 g (0,05 Mol) III und 8 ml (0,1 Mol) Acetylchlorid wurden in 250 ml abs. Toluol 52 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es wurde heiß vom salzartigen Bodensatz filtriert und das Filtrat i.V. eingedampft. Es blieb 1 g (9 % d.Th.) rötlicher Feststoff vom Schmelzpunkt 143-45°, der aus 100 ml Ligroin/Essigester (9+1) umkristallisiert, 0,7 g leicht rötliche Kristalle vom Schmp. 149-50° lieferte.

A n a l y s e :

C₁₁H₁₅NO₃ MG 209,24

Einwaage: 3,987 mg

Auswaagen: 9,220 mg CO₂ 2,520 mg H₂O

Gefunden: C : 63,11 % H : 7,07 %

Berechnet: C: 63,14 % H : 7,23 %

Einwaage: 5,208 mg

Auswaage: 0,311 ml N₂ (26°C; 735 mm Hg)

Gefunden: N : 6,59 %
Berechnet: N : 6,69 %

6. Die α -Äthynylalkyl-carbaminsäureester

1-Athynyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (XVIII)

Ein mit Ventil verschlossener Kolben, der eine Mischung aus 30 ml abs. Benzol und 1 ml (11 mMol) N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid enthielt wurde in ein mit flüssigem N₂ auf -60° abgekühltes Methanolbad eingehängt und noch ehe sich das Benzol verfestigte unter Rühren die Lösung von 1,4 g (11mMol) XVI in 30 ml abs. Benzol zutropfen lassen.

Nach Beendigung der Reaktion ließ man das Gefäß auf Raumtemperatur kommen und verfuhr weiter wie bei der Darstellung der α -Ketoalkyl-carbaminsäureester.

Es blieben 1,7 g (90 % d.Th.) farbloses Rohprodukt vom Schmp. 83-7°. Eine Analysenprobe wurde 3x aus Cyclohexan umkristallisiert und schmolz bei 96,5-7,5°.

A n a l y s e :

C₆H₁₃NO₂ MG 167,20

Einwaage: 4,175 mg

Auswaagen: 9,938 mg CO₂ 2,884 mg H₂O

Gefunden: C : 64,96 % H : 7,73 %

Berechnet: C : 64,65 % H : 7,84 %

Einwaage: 4,972 mg

Auswaage: 0,347 ml N₂ (25°C; 732 mm Hg)

Gefunden: N : 8,29 %

Berechnet: N : 8,38 %

1-Phenyläthynyl-cyclohexyl-(1)-carbaminsäureester (XIX)

Aus 1 ml (11 mMol) N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid in 10 ml abs. Benzol und 2,3 g (11 mMol) XVII in 30 ml abs. Benzol wurde wie bei XVIII beschrieben der Carbaminsäureester hergestellt:

1,7 g (72 % d.Th.) farbloses Rohprodukt vom Schmelzpunkt 103-8° brachte nach dem Umkristallisieren aus 40 ml Cyclohexan 1,5 g feine farblose Plättchen die bei 111-12,5° (Lit. ²⁵⁾: 110-11°) schmolzen.

A n a l y s e :

C₁₅H₁₇NO₂ MG 243,29

Einwaage: 4,807 mg

Auswaagen: 13,098 mg CO₂ 3,008 mg H₂O

Gefunden: C : 74,36 % H : 7,00 %

Berechnet: C : 74,05 % H : 7,04 %

Einwaage: 4,600 mg
Auswaage: 0,248 ml N₂ (25°C; 738 mm Hg)
Gefunden: N : 6,00 %
Berechnet: N : 5,76 %

7. Die Reduktionsprodukte der 3-Oxazolinone-(2)

3a-Benzyl-1.2.3a.9b-tetrahydro-2H-chromeno[3.4-d]-
oxazolon-(2) (XX)

600 mg VIII, gelöst in 20 ml abs. THF wurden unter Rühren zu einer auf 40° gehaltenen Mischung aus 30 ml abs. THF und 1 g Lithiumalanat getropft. Nach 5 Stdn. wurde abkühlen lassen, mit 100 ml Äther verdünnt und das überschüssige Lithiumalanat vorsichtig mit 2n Schwefelsäure zersetzt. Die Ätherphase wurde abgetrennt, mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, getrocknet und i.V. eingedampft.

Es blieben 460 mg (76 % d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 178-81°. Aus 5 ml n-Butanol kamen farblose Nadeln, die bei 184-6° schmolzen.

A n a l y s e :

C₁₇H₁₅NO₃ MG 281,30

Einwaage:	4,585 mg	
Auswaagen:	12,148 mg CO ₂	2,205 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 72,31 %	H : 5,34 %
Berechnet:	C : 72,58 %	H : 5,37 %

Einwaage:	4,833 mg	
Auswaage:	0,220 ml N ₂ (25°C; 739 mm Hg)	
Gefunden:	N : 5,07 %	
Berechnet:	N : 4,98 %	

4-Phenyl-5-pentamethylen-oxazolidin-2-on (XXI)

Aus 2,5 g IX, gelöst in 40 ml abs. THF und einer Mischung aus 3 g Lithiumalanat und 50 ml abs. THF wurden in gleicher Weise wie bei XX 1,6 g (64 % d.Th.) farbloses Rohprodukt vom Schmp. 150-2° erhalten. Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol 1:1 brachte 1,1 g farblose Kristalle vom Schmp. 156,5-7,5°.

A n a l y s e :

C ₁₄ H ₁₇ NO ₂	MG	231,28	
Einwaage:	4,563 mg		
Auswaagen:	12,141 mg CO ₂	3,040 mg H ₂ O	
Gefunden:	C : 72,62 %	H : 7,54 %	
Berechnet:	C : 72,70 %	H : 7,41 %	

Einwaage: 4,470 mg
 Auswaage: 0,243 ml N₂ (26°C; 731 mm Hg)
 Gefunden: N : 5,97 %
 Berechnet: N : 6,06 %

8. Die direkten Ringschlußversuche mit den α -Äthinyl-alkyl-carbaminsäureestern

Reaktanten	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit
a) 1g XIX, 60ml Benzol 200 mg p-Toluol- sulfonsäure	Rückfluß	30 Stdn.
b) 0,7 g XIX, 20 ml Pyridin	Rückfluß Raumtemp.	8 Stdn. 36 Stdn.
c) 2 g XIX, 1 g NaAc 40 ml Ac ₂ O	Rückfluß	36 Stdn.
d) 0,7 g XVIII, 60 ml Toluol 0,5 ml Acetylchlorid	Rückfluß	28 Stdn.
1 g XIX, 60 ml Toluol 0,5 ml Acetylchlorid	Rückfluß	28 Stdn.

	Reaktanten	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit
e)	1 g XVIII, 0,5 g KOH 25 ml Methanol, 25 ml Äther 1 g XIX, 0,5 g KOH 25 ml Methanol, 50 ml Äther	Raumtemp Raumtemp.	1 Stde. 15 Min.
f)	1 g XVIII, 40 ml Benzol HCl-Sättigung	Rückfluß	2 Stdn.
g)	1 g XVIII, 0,5 g Na 60 ml Äthanol	Rückfluß	2 Stdn.
h)	1 g XIX, 50 ml Äthanol HCl-Sättigung	ca. 70° Raumtemp.	1 Stde. 24 Stdn.
i)	1 g XIX, 5 ml Tri- fluoressigsäure	Raumtemp.	10 Tage
k)	1,5 g XVIII, 50 ml Dioxan 300 mg Cu ₂ Cl ₂ (analog XIX)	Rückfluß	20 Stdn.
l)	1 g XVIII, 50 ml DMF 100 mg Cu ₂ Cl ₂	Rückfluß	3 Stdn.

Reaktanten	Reaktions- temp.	Reaktions- zeit
m) 5 g XVIII, 350 mg Cu_2Cl_2 60 ml Diglyme	160°	20 Min.
n) 1 g XVIII, je 50 mg HgAc, Rückfluß Hg_2Cl_2 , 50 ml DMF	Rückfluß	3 Stdn.

L I T E R A T U R - V E R Z E I C H N I S

=====

- 1) Diplomarbeit U. K e m p e , Univ.Erlangen (1967)
- 2) Diplomarbeit R. W a g n e r , Univ.Erlangen (1968)
- 3) Eine befriedigende Umsetzung findet nur mit Methoxal-säureanhydrid statt. Schon die Darstellung eines Acetates oder Benzoates bereitet erhebliche Schwierigkeiten.
- 4) Für die kostenlose Überlassung von N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid danke ich den Farbwerken Hoechst AG ganz herzlich.
- 5) Über die außerordentlich vielfältigen Umsetzungsmöglichkeiten dieser Substanz orientiert eine Druckschrift der Farbwerke Hoechst AG.

Weiterhin wurde von R. G r a f in mehreren Veröffentlichungen darüber berichtet. Zum Beispiel:

R. G r a f ,

Chem.Ber. 89, 1071 (1956)

F. G r a f ,

Chem.Ber. 96,56 (1963)

R. G r a f , G. L o h a u s , K. B ö r n e r ,

E. S c h m i d t u. R. B e s t i a n ,

angew.Chem. 74,523 (1962)

Einen allgemeinen Überblick über die Chemie der
Sulfonyl-isocyanate gibt:

H. U l r i c h ,

Chem.Rev. 65,369 (1965)

Eine Übersicht über die Chemie der Oxazolinone gibt:

R. F i l l e r , "Recent Advances in Oxazolone

Chemistry"; in A. R. K a t r i t z k y , Advances in
Heterocyclic Chemistry, Vol. 4 , S. 75 ; Academic

Press New York and London (1965)

Vgl.:

H. E. C a r t e r , "Azlactones" ; in Organic

Reactions, Vol. III , S. 198 ; J.Wiley and Sons,Inc.

New York (1947)

Vgl. auch die neueren Versuche mit fluorierten
Verbindungen von W e y g a n d , S t e g l i c h
und Mitarbeitern. Zum Beispiel:

F. W e y g a n d , W. S t e g l i c h , D. M a y e r

u. W. v. P h i l i p s b o r n ,

Chem.Ber. 97, 2023 (1964)

W. S t e g l i c h u. G. H ö f f l e ,

Chem.Ber. 102, 899 (1969)

9) R. G o m p p e r ,

Chem.Ber. 89, 1748 (1956)

R. G o m p p e r u. H. H e r l i n g e r ,

Chem.Ber. 89, 2825 (1956)

10) G. d e S t e v e n s ,

J.org.Chem. 23, 1572 (1958)

11) H. G ö t h , A. R. G a g n e u x , C. H. E u g s t e r

u. H. S c h m i d ,

Helv.chim.Acta 50, 137 (1967)

(Synthese nicht durch Ringschluß, sondern durch photo-induzierte Umlagerung aus 3-Hydroxy-isoxazolen.)

12) Die Synthese von N-substituierten 4-Oxazolinonen-(2)

soll in dieser Übersicht nicht diskutiert werden,

da diese Verbindungen nicht zum Thema gehören.

13) Benzoin wurde von G o m p p e r mit Urethan durch trockenes Erhitzen oder Reaktion in einem geeigneten Lösungsmittel in das 4.5-Diphenyl-4-oxazolinon-(2) übergeführt; den intermediären Carbaminsäureester hat er nicht isoliert und untersucht. Vgl. 9)

14) Das ω -Hydroxy-acetophenon wurde merkwürdigerweise auch in den sehr systematischen Untersuchungen von G o m p p e r (vgl. 9) nicht eingesetzt. Es ist mir nicht bekannt, ob Syntheseveruche damit negativ verlaufen sind.

15) Aus der Literatur ist die erhöhte Lage der C=O-Valenzschwingung bei 5-Ring-Lactonen bekannt. ausführliche Untersuchungen, vor allem von

P. J. S t o f f e l u. A. J. S p e z i a l e ,
J.org.Chem. 27, 3079 (1962)

an N-substituierten Oxazolinonen und Oxazolidinonen zeigen, daß beispielsweise beim Übergang vom (spannungsfreien) 6-Ring zum 5-Ring die Banden der CO-Absorption um etwa 40 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben werden.

16) Ich habe bei allen Verbindungen beobachtet, daß das Vorliegen einer Carbonylgruppe am Benzolring die benachbarten H-Atome in 2.6-Position zum Carbonyl um etwa 0,5 PPM nach tiefem Feld verschiebt.

Vgl. beispielsweise Acetophenon, mit den Signalen der aromatischen Protonen bei $\tau = 1,96$ bis $2,19$ und bei $\tau = 2.4$ bis 2.71 (Spektrum erfaßt im "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, National Press,

USA, (1962), Nr. 192) und Phenyl-äthyläther mit allen aromatischen Signalen bei $\tau = 2.7$ bis 3.4 PPM (Spektrum in "High Resolution NMR-Spectra", Jeol, Tokyo, Vol 1 , Nr. 60-102)

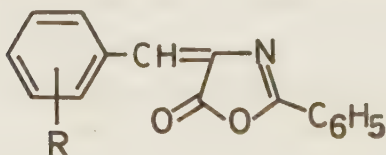
17) Vgl. dazu:

P. R e i c h u. D. M a r t i n ,
Chem.Ber. 98, 2063 (1965)

Die chemischen Eigenschaften der dort angeführten Alkylcyanate stehen in krassem Gegensatz zum Verhalten der von mir gefundenen Verbindung.

18) Die sehr hohe Lage der C=O-Valenzschwingungsbande wurde für ähnliche Ringsysteme bereits von mehreren Autoren beschrieben. Zum Beispiel:

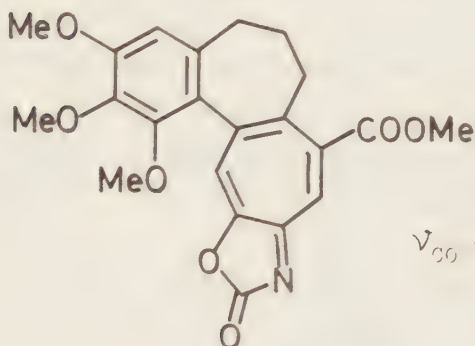
F. M i c h e e l u. B. S c h l e p p i n g h o f f ,
Chem.Ber. 88, 763 (1965)



ν_{CO} um 1780 bis 1800 cm

Kartei - Nr. 2470 - 75 in Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; Butterworths Scientific Publications, London

J. Schreiber, W. Leimgruber, M.
Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall
u. A. Eschenmoser,
Helv.chim.Acta 44, 540 (1961)

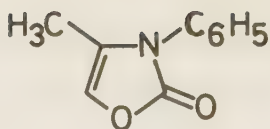


$$\nu_{\text{CO}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$$

Der an das Colchicin-Gerüst ankondensierte 5-Ring-
Heterocyclus hat zwar formal mit den von mir ge-
suchten 3-Oxazolinonen-(2) eine gewisse Ähnlichkeit;
er ist aber als Oxazolon-(2) anzusprechen, ist also
kein 2(5H)-Oxazolon d.h. kein 3-Oxazolinon-(2).

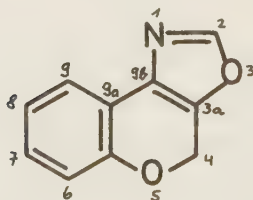
19) Vgl. beispielsweise auch:

R. S i s i d o , K. H u k u o k a , M. T u d a .u.
H. N o z a k i ,
J.org.Chem. 27, 2663 (1962)



$$\nu_{\text{CO}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$$

20) Zur Nomenklatur dieses Ringsystems wurde gemäß der JUPAC - Regeln (ref. in J.Amer.chem.Soc. 82, 5545 (1960)) das 2H-Chromeno[3.4-d]oxazol als Stammsubstanz benutzt⁴

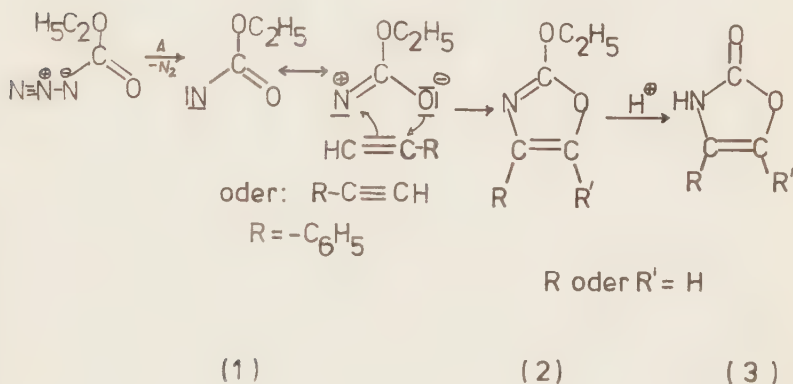


21) R. H u i s g e n u. H. B l a s c h k e ,
Chem.Ber. 98, 2985 (1965)

beschreiben eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 216 - 17⁰, der sie auf Grund des Syntheseweges die Struktur eines 4- oder 5-Phenyl-4-oxazolinon-(2) zuordnen.

Die Verbindung (3) wurde erhalten durch Umsetzung von Äthoxy-carbonyl-azen (1) mit Phenylacetylen;

aus dem öligen Reaktionsgemisch konnte chromatographisch eine Fraktion abgetrennt werden, der die Struktur eines 4- oder 5-Phenyl-2-äthoxy-oxazol (2) zugesprochen wird. Saure Verseifung erbrachte Verbindung (3), mit der man das 4- oder 5-Phenyl-4-oxazolinon-(2) erhalten zu haben glaubt.



Leider geben die Autoren lediglich die Lage einer $\text{C}=\text{O}$ -valenzschwingungsbande bei 1750 cm^{-1} an und erwähnen keine NH -Bande. Da meine Ringverbindung XI, die dem Syntheseweg und der Lage des olefinischen Protons im ^1H -Kernresonanzspektrum nach nur das 4-Phenyl-4-oxazolinon-(2) sein kann und bei $143-45^\circ$ schmilzt, vermute ich, daß die Autoren 5-Phenyl-4-oxazolinon-(2) erhalten haben.

- 22) Organikum , S. 436 , von einem Autorenkollektiv der
Technischen Universität Dresden,VEB Deutscher Verlag
der Wissenschaften,Berlin (1967)
- 23) H. G. V i e h e u. M. R e i n s t e i n ,
Chem.Ber. 95, 2557 (1962)
- P. S. P i n k e n e y , G. A. N e s t y , D. A.
P e a r s o n u. C. S. M a r v e l ,
J.Amer.chem.Soc. 59, 2666 (1937)
- 24) F. C u i b a n u. S t . C i l i a n u ,
Rev.Chim.(Bukarest) 10, Nr.2, 76 (1959)
ref. in C. A. 57, 964 c (1962)
- 25) Schering AG, Brit. Pat. 772.721 (1957)
ref. in C.A. 52, 1223 c (1958)
- 26) M. R o n a u. D. B e n - I s h a i ,
J.org.Chem. 26, 1446 (1961)
- 27) M. D. C a m e r o n , (Monsanto Chemical Co.) ,
U.S. Pat. 2.844.590 (1958)
ref. in C.A. 53, 2254 g (1959)
- 28) P. J. S t o f f e l u. A. J. S p e z i a l e ,
J.org.Chem. 28, 2814 (1963)

- 29) R. A. H i c k n e r , C. I. J u d d u. W. W.
B a k k e ,
J.org.Chem. 32, 729 (1967)
- 30) N. S h a c h a t u. J. J. B a g n e l l , j r. ,
J.org.Chem. 28, 991 (1963)
- 31) G. C h i u r d o g l u u. A. M a q u e s t i a u ,
Bull.Soc.chim.Belg. 63, 375 (1954)
- 32) P. D i m r o t h , H. P a s e d a c h u. E.
S c h e f o z i k , (B A S F A. G.),
DPA 1.151.507 (1963)
ref. in C.A. 60, 2934 f (1964)
- 33) O. D a n n u. H. H o f m a n n ,
Chem.Ber. 96, 320 (1963)
- 34) G. F. H e n n i o n u. E. J. W a t s o n ,
J.org.Chem. 23, 656 (1958)

L e b e n s l a u f

=====

Am 6. Juli 1940 wurde ich, Rüdiger Wagner, zu Teplitz-Schönau (Sudetenland) als zweites Kind des Journalisten Franz Wagner und seiner Ehefrau Sighilde, geb. Schöffl-Borstendörfer, wohnhaft in Saaz (Sudetenland) geboren.

Nach der Vertreibung aus meiner Heimatstadt Saaz, im Juli 1945, kam ich, nach mehreren Umwegen, im Mai 1946 nach Forchheim/Ofr.

Vom Herbst 1946 bis zum Sommer 1951 besuchte ich fünf Klassen der Volksschule in Forchheim und absolvierte anschließend, vom September 1951 bis zur Erlangung der Reife im Juli 1960, die Oberrealschule in Forchheim/Ofr.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich mein Studium mit der Fachrichtung Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg, legte im Dezember 1963 die Diplom-Vorprüfung ab und erhielt im Januar 1968 mein Diplomzeugnis. Anschließend begann ich unter der Leitung von Herrn Univ. Doz. Dr. Hans Hofmann mit der praktischen Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990



Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
